Kooperative Jahn - Teller - Effekte und magnetische Ordnungen in Cu^{2+} - Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

SABINE KRAUSE

aus Berlin

Marburg/Lahn 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

Kooperative Jahn - Teller - Effekte und magnetische Ordnungen in Cu^{2+} - Verbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

SABINE KRAUSE

aus Berlin

Marburg/Lahn 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg / Lahn als

Dissertation angenommen am	2. Mai 1979
Tag der mündlichen Prüfung am	9. Mai 1979
Berichterstatter:	Prof. Dr. D. Reinen
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. D. Babel

Herrn Prof. Dr. D. Reinen danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit, das mir entgegengebrachte Wohlwollen sowie für zahlreiche Anregungen und Diskussionen.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Darstellung und analytische Untersuchung der Verbindungen	4
2.1.	Pyridin-N-oxid-Komplexe $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$ $X^- = BF_4^-, PF_6^-, ClO_4^-, ClO_3^-, NO_3^-$	4
2.2.	Mischkristalle $A_2Zn_{1-x}Me_xF_4$ (A = K, Rb; $0,00 \leq x \leq 1,00$)	6
3.	Strukturen und kristallographische Untersuchungen	11
3.1.	Pyridin-N-oxid-Komplexe	11
3.2.	Fluoride $A_2Zn_{1-x}Me_xF_4$	16
3.2.1.	Die K_2NiF_4-Struktur	16
3.2.2.	Die K_2CuF_4-Struktur	21
3.2.3.	Neutronenbeugungsuntersuchung des K_2CuF_4	27
3.2.4.	Röntgenographische Untersuchungen der Mischkristallreihen $A_2Zn_{1-x}Me_xF_4$	37
4.	Ligandenfeldspektroskopische Untersuchungen	45
4.1.	Einleitung	45
4.2.	Ligandenfeldspektren der Pyridin-N-oxid-Komplexe	49
4.3.	Ligandenfeldspektren der fluoridischen Mischkristalle	54

Seite

5. EPR-spektroskopische Untersuchungen 60

5.1. Der Jahn-Teller-Effekt des Cu^{2+}-Ions, spektroskopische g-Werte und magnetische Strukturen 60

5.2. EPR-Spektren und magnetische Strukturen der Pyridin-N-oxid-Komplexe 75

5.2.1. Literaturübersicht 75

5.2.2. EPR-spektroskopische Pulveruntersuchungen der Pyridin-N-oxid-Komplexe 80

5.2.3. EPR-spektroskopische Einkristalluntersuchungen 89

5.3. EPR-spektroskopische Untersuchungen der fluoridischen Mischkristalle 103

5.3.1. EPR-Spektren der Mischkristalle mit $1{,}00 \geq x \geq 0{,}49$ (Bereich A) 104

5.3.2. EPR-Spektren der Mischkristalle mit $x \lesssim 0{,}10$ (Bereich B) 109

5.3.3. EPR-Spektren der Mischkristalle mit $0{,}46 \geq x \gtrsim 0{,}10$ (Bereich C) 119

5.3.4. EPR-spektroskopische Pulver- und Einkristalluntersuchungen des K_2CuF_4 bei 4,2 K 127

6. Zusammenfassung und Diskussion 132

6.1. Ergebnisse der Untersuchungen der Komplexe $Cu(C_5H_5NO)X_2$ 132

6.2. Zusammenfassung und Diskussion der Untersuchungen der Mischkristalle $A_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ 136

Seite

7. Anhang 141

7.1. Herkunft und Reinheit der Ausgangsverbindungen 141

7.2. Spektroskopische Geräte und Messbedingungen 141

7.3. Röntgen-Pulverdiffraktogramme der untersuchten Verbindungen 143

Literaturverzeichnis 156

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546027_0075

1. Einleitung und Problemstellung

Das Cu^{2+} - Ion besitzt die Elektronenkonfiguration $3d^9$, die in einem Komplex $Cu^{II}L_6$ mit sechs Liganden in der Anordnung eines regulären Oktaeders zu einem zweifach bahnentarteten Grundzustand der Symmetrie ^2E_g führt. Ein derart bahnentarteter elektronischer Grundzustand ist nach dem Jahn-Teller-Theorem [1] instabil. Das System wird daher in eine Struktur übergehen, in der die ursprünglich angenommenen regulären Koordinationspolyeder so verzerrt sind, daß die Bahnentartung zugunsten eines tieferliegenden einfachen Grundzustandes aufgehoben wird.

In allen bekannten stöchiometrischen Cu^{2+}-Verbindungen, deren Kristallstruktur eine regulär oktaedrische Umgebung des Übergangsmetallions durch sechs Liganden vorgibt, führt die durch das Jahn-Teller-Theorem beschriebene Verzerrung zu einer tetragonalen Weitung der Oktaeder (oftmals mit orthorhombischer Komponente). Dieser Geometrie entspricht eine Halbbesetzung des $d_{x^2-y^2}$ - Orbitals als elektronischer Grundzustand. Innerhalb eines Kristallverbandes können die langen Achsen der geweiteten CuL_6 - Oktaeder entweder statistisch geordnet oder auf Grund kooperativer Effekte in definierter Weise zueinander ausgerichtet sein. Treten kooperative Wechselwirkungen zwischen den Einzeloktaedern auf, so können im Grenzfall die langen Achsen in einer kristallographischen Richtung parallel zueinander stehen (ferrodistortive Ordnung) oder in einer Ebene alternierend mit kurzen Abständen senkrecht zueinander angeordnet sein (antiferrodistortive Ordnung). Zwischen der kooperativen Jahn-Teller-Ordnung

und der magnetischen Struktur besteht eine Symmetriebeziehung, da beide Phänomene auf einer charakteristischen Orbitalordnung beruhen. Durch Anwendung einfacher Superaustauschmodelle [2] ist es möglich, die elektronische Struktur und räumliche Anordnung der d-Orbitale einer Kupferverbindung mit ihren magnetischen Eigenschaften zu korrelieren. Im Allgemeinen ist es jedoch nicht möglich von vorneherein zu entscheiden, welcher dieser Faktoren Ursache oder Wirkung darstellt.

Ziel dieser Arbeit ist es, die kooperativen Wechselwirkungen in Cu^{2+}-Verbindungen mit isolierten und vernetzten Oktaedern zu untersuchen und einen Zusammenhang zu ihren magnetischen Strukturen herzustellen. Das einfachste denkbare Kristallgitter, in dem isolierte Oktaeder vorliegen, ist die kubisch primitive Elementarzelle, deren Ecken durch Oktaeder besetzt sind, die nicht miteinander vernetzt sind. Die Pyridin-N-oxid-Komplexe $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$ entsprechen dieser Vorstellung weitgehend, da sie in einer derartigen Elementarzelle mit nur geringer trigonaler Komponente kristallisieren. Als Modell für eine Struktur mit vernetzten Oktaedern wurde das K_2CuF_4 gewählt, das eine Überstruktur des K_2NiF_4-Typs darstellt. Dieses Kristallgitter ist eng verwandt mit dem kubischen bzw. pseudokubischen Perowskit, in dem MeL_6-Oktaeder in allen drei Raumrichtungen über gemeinsame Liganden eckenverknüpft vorliegen. Im K_2CuF_4 sind die CuL_6-Oktaeder dagegen nur in einer Ebene eckenverknüpft, in der dritten Raumrichtung jedoch durch eine KF-Schicht getrennt. Die Mischkristallreihe $K_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ bietet außerdem die Möglichkeit, bei kleinen x-Werten

das Verhalten von Cu^{2+}-Ionen in tetragonal gestauchten Oktaederlücken zu beobachten, da das Wirtsgitter K_2ZnF_4 derartige Lücken vorgibt.

Um Aussagen über kooperative Ordnungen und die Symmetrie der CuL_6-Oktaeder zu erhalten, wurden kristallographische Methoden sowie die Ligandenfeld- und EPR-Spektroskopie eingesetzt. Hierbei bieten insbesondere EPR-spektroskopische Untersuchungen die Möglichkeit, zwischen starken und schwachen Austauschwechselwirkungen zu unterscheiden und bilden daher den Schwerpunkt dieser Arbeit.

2. Darstellung und analytische Untersuchungen der Verbindungen

2.1. Pyridin-N-oxid-Komplexe $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$; $X^- = BF_4^-$, PF_6^-, ClO_4^-, ClO_3^-, NO_3^-

Die Verbindungen $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$ mit $X^- = BF_4^-$, ClO_4^-, ClO_3^- und NO_3^- wurden aus den entsprechenden Salzen CuX_2 und Pyridin-N-oxid dargestellt [3,4].
$Cu(ClO_4)_2$ und $Cu(ClO_3)_2$ wurden aus einer wäßrigen Lösung von $CuSO_4.6\ H_2O$ durch Zugabe von $Ba(ClO_4)_2$ bzw. $Ba(ClO_3)_2$ dargestellt. Das ausfallende Bariumsulfat wurde abfiltriert und die Lösung bis zur Bildung von Kristallen langsam eingeengt. Zur Präparation von $Cu(BF_4)_2$ wurde CuO in überschüssiger HBF_4 gelöst.
Zur Darstellung der Pyridin-N-oxid-Komplexe wurden die Kupfersalze mit $X^- = BF_4^-$, ClO_4^-, ClO_3^- in Methanol, mit $X^- = NO_3^-$ in Aceton heiß gelöst. Der Lösung wurde die eineinhalbfache stöchiometrische Menge Pyridin-N-oxid in wenig heißem Methanol bzw. Aceton zugesetzt. Die Komplexe kristallisierten beim Abkühlen der Lösungen auf Raumtemperatur oder 0° C in Form hellgrüner nahezu würfelförmiger Kristalle. Die Darstellung von Einkristallen erfolgte entsprechend durch langsameres Abkühlen der Lösungen. Zur Darstellung des Komplexes $Cu(C_5H_5NO)_6(PF_6)_2$ wurde folgendermaßen verfahren:
Aus einer wäßrigen Lösung von KPF_6 wurde mit Hilfe eines Kationenaustauschers die Lösung der freien Säure hergestellt. Diese Lösung wurde mit einem Überschuß an basischem Kupfercarbonat $CuCO_3.Cu(OH)_2.\ 1/2\ H_2O$ versetzt, vom Rückstand abfiltriert und eingeengt. An-

Tabelle 1: Analytische Daten der Verbindungen $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$

X^- Summenformel Molekulargewicht	% C theor.	% C gef.	% H theor.	% H gef.	% N theor.	% N gef.	% Cl bzw. F theor.	% Cl bzw. F gef.	% Cu theor.	% Cu gef.
BF_4^- $CuC_{30}H_{30}N_6O_6F_8B_2$ 807,80	44,61	44,64	3,74	3,67	10,40	10,61	18,82	18,68	7,87	7,71
PF_6^- $CuC_{30}H_{30}N_6O_6F_{12}P_2$ 924,08	38,99	39,01	3,27	3,17	9,10	9,09				
ClO_4^- $CuC_{30}H_{30}N_6O_{14}Cl_2$ 833,07	43,25	43,16	3,63	3,67	10,09	10,08	8,51	8,44	7,63	7,48
ClO_3^- $CuC_{30}H_{30}N_6O_{12}Cl_2$ 801,07	44,98	44,83	3,77	3,82	10,49	10,32				
NO_3^- $CuC_{30}H_{30}N_8O_{12}$ 758,17	47,52	47,86[1] 45,26[2]	3,99	3,96[1] 3,88[2]	14,78	14,49[1] 14,12[2]				

[1] Einkristalle [2] Pulver aus Einkristallen

schließend wurde mit dem gleichen Volumen Methanol verdünnt und dieser Lösung die doppelte stöchiometrische Menge (bezogen auf das eingesetzte Kupfercarbonat) an Pyridin-N-oxid in wenig heißem Methanol unter Erwärmung zugesetzt. Nach Einengung auf etwa die Hälfte des Volumens kristallisierte der Komplex in Form hellgrüner Nadeln. Umkristallisierung und Kristallzüchtung erfolgte durch Lösung in heißem Methanol oder Aceton.
Die stöchiometrische Zusammensetzung aller Verbindungen wurde analytisch überprüft, die Analysenergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Der Komplex $Cu(C_5H_5NO)_6(BF_4)_2$ ist temperaturempfindlich und zersetzt sich oberhalb etwa 50° C; er kann daher nur vorsichtig und in gekühlten Gefäßen gemörsert werden. Der Nitratkomplex ist feuchtigkeitsempfindlich, Kristalle dieses Komplexes zerfließen bei längerem Stehen an der Luft. Auch diese Verbindung zersetzt sich beim Mörsern (vgl. Tabelle 1).

Herrn M. Weber danke ich für die Präparation der Pyridin-N-oxid-Komplexe.

2.2. Mischkristalle $A_2Zn_{1-x}Me_xF_4$ [A = K, Rb; Me = Ni, Cu; $0{,}00 \leq x \leq 1{,}00$]

Die Verbindungen A_2MeF_4 (A = K, Rb; Me = Ni, Cu, Zn) werden üblicherweise durch Sinterung der binären Fluoride MeF_2 mit AF bzw. AHF_2 im Inertgasstrom oder Hochvakuum dargestellt [5,6,7,8] . Dieses Verfahren besitzt jedoch den Nachteil, daß geringe Feuchtigkeitsspuren in den (teilweise stark hygroskopischen) Ausgangsverbindungen zu Ver-

unreinigungen der Präparate durch Oxide führen [9] . Darüber hinaus tritt bei der Sinterung der Kupferverbindungen Zersetzung und Ausscheidung von elementarem Kupfer ein [10] . Die Mischkristalle $A_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ wurden daher analog zu Westland, Hoppe, Kaseno [9] nach folgendem Verfahren dargestellt:

Stöchiometrische Mengen der Sulfate A_2SO_4, $ZnSO_4.7\ H_2O$ und $CuSO_4.6\ H_2O$ wurden kalt in dem notwendigen Volumen Wasser gelöst. Aus diesen Lösungen kristallisierten nach langsamer Verdunstung bei Raumtemperatur die Tutton'schen Salze $A_2Zn_{1-x}Cu_x(SO_4)_2.6\ H_2O$ [11] . Die Kristalle wurden im Trockenschrank bei 100° C teilweise entwässert [12] , gemörsert und anschließend im Fluorstrom eine Stunde bei 150° C und drei bis fünf Stunden bei etwa 350° C fluoriert. Die Fluorierungsprodukte waren je nach ihrem Kupfergehalt schwachgelb bis gelbbraun gefärbt und enthielten Kupferionen in der Oxidationsstufe 3+ (vgl. S. 8). Alle Präparate waren luft- und feuchtigkeitsempfindlich und zersetzten sich rasch unter Entfärbung. Sie wurden daher nach der Fluorierung in ein Korundröhrchen unter Stickstoff umgefüllt und anschließend im Vakuum (10^{-2} bis 10^{-3} Torr) 15 Stunden bei 150° C und 40 Stunden bei 400° C zersetzt und gesintert. Die so erhaltenen pulverförmigen Verbindungen $A_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ waren farblos. Zur Darstellung von Einkristallen wurden die Pulverproben in Platintübchen eingeschweißt, auf 700°-750° C erhitzt und innerhalb von drei bis fünf Tagen langsam abgekühlt. Die erhaltenen farblosen Kristalle hatten die Form dünner Plättchen mit geringen Ausdehnung in [001] -Richtung (⊥c). Da sie wie die Pulverproben luft- und feuchtigkeits-

empfindlich waren, wurden sie zur kristallographischen und EPR-spektroskopischen Untersuchung mit Kolophonium überzogen. Alle Präparate zersetzten sich bei längerem Stehen an der Luft sowie in geschlossenen Glasgefäßen zu hellblau bis schwarz gefärbten Substanzen.
Die Untersuchung des Fluorierungsproduktes der Verbindung $K_2Cu(SO_4)_2$ ergab, daß durch die Behandlung im Fluorstrom ein stöchiometrisches Gemisch aus $KCuF_4$ und K_3CuF_6 entsteht. Die Verbindung K_3CuF_6 ist relativ stabil, wohingegen sich $KCuF_4$ unter Stickstoff langsam, an der Luft sofort zu $KCuF_3$ zersetzt. Die Fluoranalyse des Reaktionsgemisches ergab einen Fluorgehalt von 38,52%; der Fluorgehalt des Gemisches K_3CuF_6: $KCuF_4$ (1:1) beträgt 40,12%, der Fluorgehalt des Gemisches K_3CuF_6 : $KCuF_3$ (1:1) beträgt 37,60%. Das Röntgendiffraktogramm des Fluorierungsproduktes weist Reflexe der Verbindung K_3CuF_6 (kubisch, a = 850 pm [13]), $KCuF_3$ sowie einige schwache Fremdlinien auf (vgl. S.155). Das Ligandenfeldspektrum ist in Abbildung 1 wiedergegeben, die beobachteten Bandenlagen entsprechen den Literaturangaben für Cu^{3+}-Verbindungen [14] .
Da das molare Verhältnis Cu : Zn in den Mischkristallen bedingt durch die Darstellungsmethode nicht exakt vorgegeben werden konnte [11] (die Sulfatlösungen wurden nicht bis zur Trockne eingeengt), wurde es aus den Ausgangsverbindungen $K_2Zn_{1-x}Cu_x(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ durch Atomabsorption und/oder komplexometrische Titration mit Titriplex III gegen 4-(Pyridyl-2'-azo)-resorcin Mononatriumsalz (PAR) als Indikator bestimmt. Die stöchiometrischen Verbindungen A_2MeF_4 wurden durch Fluoranalysen auf ihre Reinheit

überprüft. Alle Analysenergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Die entsprechenden Mischkristalle $K_2Zn_{1-x}Ni_xF_4$ wurden durch Sinterung der binären Fluoride ZnF_2, NiF_2 mit KHF_2 im Hochvakuum bei 550° (40 Stunden) dargestellt [10].

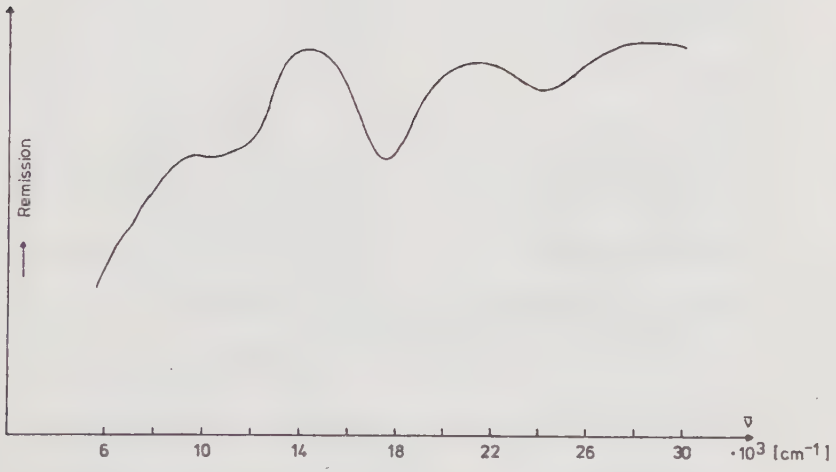


Abbildung 1: Ligandenfeldspektrum des Fluorierungsproduktes der Verbindung $K_2Cu(SO_4)_2.6\,H_2O$ ($K_3Cu^{III}F_6 + KCu^{II}F_3$)

Tabelle 2: Analytische Daten der Mischkristalle

$A_2Zn_{1-x}Me_xF_4$ (A = K, Rb, Cs; Me = Ni, Cu)

a) Molares Verhältnis Zn : Cu in den Mischkristallen

$K_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$

x Ansatz	Zn : Cu	Methode[1]
$K_2Zn_{0,25}Cu_{0,75}F_4$	27 : 73	A, T
$K_2Zn_{0,50}Cu_{0,50}F_4$	51 : 49	A, T
$K_2Zn_{0,55}Cu_{0,45}F_4$	54 : 46	T
$K_2Zn_{0,60}Cu_{0,40}F_4$	60 : 40	T
$K_2Zn_{0,65}Cu_{0,35}F_4$	65 : 35	T
$K_2Zn_{0,70}Cu_{0,30}F_4$	69 : 31	T
$K_2Zn_{0,75}Cu_{0,25}F_4$	74 : 26	A, T
$K_2Zn_{0,80}Cu_{0,20}F_4$	80 : 20	T
$K_2Zn_{0,85}Cu_{0,15}F_4$	84 : 16	T
$K_2Zn_{0,90}Cu_{0,10}F_4$	92 : 8	A, T
$K_2Zn_{0,95}Cu_{0,05}F_4$	92 : 8	A, T
$K_2Zn_{0,99}Cu_{0,01}F_4$	99 : 1	A, T

1) A = Bestimmung durch Atomabsorption
T = Titrimetrische Bestimmung

b) Fluoranalysen

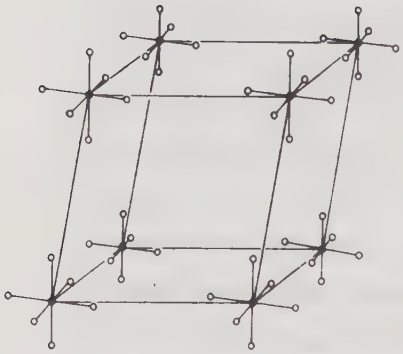
Verbindung	%F (ber.)	%F (gef.)
K_2NiF_4	35,70	35,47
K_2CuF_4	34,90	34,92
Rb_2CuF_4	24,48	23,91
Cs_2CuF_4	18,75	18,36
K_2ZnF_4	34,61	34,58

3. Strukturen und kristallographische Untersuchungen

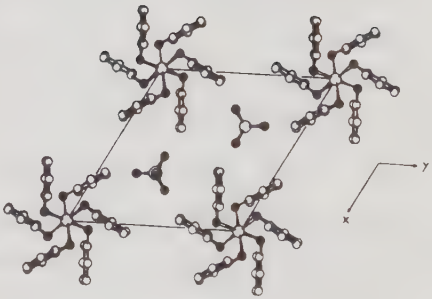
3.1. Pyridin-N-oxid-Komplexe

Die Verbindungen $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$ mit $X^- = BF_4^-$, ClO_4^- kristallisieren wie zahlreiche andere Pyridin-N-oxid-Metall(II)-Komplexe in der Raumgruppe $R\bar{3} - C_{3i}^2$ (Nr.148) [15][16,17,18] . Die CuL_6-Oktaeder besetzen darin die Ecken der rhomboedrischen Elementarzelle, wobei die Cu^{2+}-Ionen die Punktsymmetrie $\bar{3}$ besitzen. Die Pyridin-N-oxid-Liganden sind über den Sauerstoff an das Zentralatom gebunden. Da der Rhomboederwinkel nur wenig von 90° abweicht, kann diese Struktur als schwach verzerrte kubisch primitive Elementarzelle betrachtet werden (vgl. Abb.2).

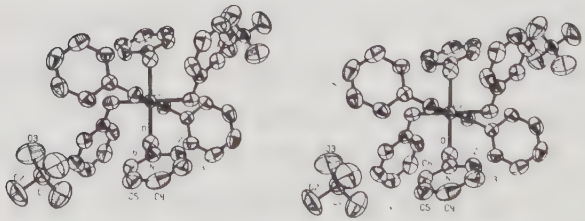
Für die Verbindungen $Cu(C_5H_5NO)_6(BF_4)_2$ und $Cu(C_5H_5NO)_6(ClO_4)_2$ liegen Einkristallstrukturdaten vor [16] . Sie liefern sechs gleiche Cu-O-Abstände mit 208,8 bzw. 208,6 pm innerhalb der Oktaeder sowie einen O-Cu-O-Winkel von 90,37 bzw. 90,23° für Sauerstoffatome, die durch die dreizählige Achse ohne Inversion ineinander überführt werden. In beiden Verbindungen liegt das tetraedrisch gebaute Anion auf einer dreizähligen Achse. Während in der Perchloratverbindung sämtliche ClO_4^--Tetraeder so angeordnet sind, daß die auf der dreizähligen Achse liegende Cl-O-Bindung vom Kupferion des nächstliegenden Oktaeders wegweist, besitzen im Fluoroboratkomplex nur 82% der Anionen diese Anordnung; die restlichen 18% der BF_4^--Tetraeder weisen mit einer B-F-Bindung zum Kupfer hin. Auch in den entsprechenden Verbindungen $Zn(C_5H_5NO)_6(BF_4)_2$ und



a)



b)



c)

Abbildung 2: Elementarzelle der Pyridin-N-oxid-Komplexe

a) Schematische Darstellung, Anordnung der CuO_6-Oktaeder (rhomboedrische Elementarzelle)

b) Projektion einer Schicht (z = 0) in [001] -Richtung (hexagonale Aufstellung)

c) Stereoprojektion

$Ni(C_5H_5NO)_6(BF_4)_2$ liegt eine derartige Fehlordnung der Anionen vor [16,17] . Die aus der Röntgenstrukturanalyse bei 298 K ermittelte Punktsymmetrie $\bar{3}$ der Kupferionen steht im Widerspruch zum Jahn-Teller-Theorem, da sie einen zweifach bahnentarteten Grundzustand bedingen würde. Es ist daher anzunehmen, daß die Cu^{2+}-Ionen auf diesen Gitterplätzen einem dynamischen Jahn-Teller-Effekt unterliegen (vgl. dazu S.72). Ein derartiger dynamischer Prozeß muß sich in den anisotropen Temperaturfaktoren der Strukturbestimmung widerspiegeln und kann durch Vergleich mit den Temperaturfaktoren der entsprechenden Zinkverbindung abgeschätzt werden. Der Jahn-Teller-Beitrag der Kupfer-Ligand-Schwingung zum mittleren Quadrat der Amplitude der Temperaturellipsoide läßt sich abschätzen aus [19]

$$\varrho_{min} = \sqrt{6}\left[\Delta U(Cu\text{-}L)_{dyn.} - \Delta U(Me\text{-}L)_{stat.}\right]^{1/2} = \sqrt{6}\ \Delta U_{JT}{}^{1/2} \qquad (1)$$

Darin bedeuten

ϱ_{min}: radialer Parameter der Jahn-Teller-Kopplung (vgl.S.60)

ΔU : Differenz der mittleren Amplitudenquadrate des Metallatoms und des Ligandenatoms in Bindungsrichtung mit $U = RMSD^2 = \frac{1}{8\pi^2} B$

Me : Jahn-Teller-stabiles Metallion vergleichbarer Größe in vergleichbarer aber statischer Koordination (z.B. Ni^{2+}, Zn^{2+}) oder Cu^{2+} in statischer Koordination.

Aus den von Connor et al. angegebenen Temperaturfaktoren der Einkristallstrukturbestimmung [16] und Gleichung (1) errechnen sich die folgenden Parameter:

Verbindung	U_{Metall} [pm^2]	U_{Ligand} [pm^2]	
$Cu(C_5H_5NO)_6(BF_4)_2$	392 (4)	694 (11)	ϱ_{min}=42 pm
$Zn(C_5H_5NO)_6(BF_4)_2$	377 (5)	384 (9)	
$Cu(C_5H_5NO)_6(ClO_4)_2$	345 (5)	637 (16)	ϱ_{min}=42 pm
$Zn(C_5H_5NO)_6(ClO_4)_2$	323 (4)	320 (6)	

Der radiale Parameter ϱ_{min} ist mit der Auslenkung der Liganden aus der Schwerpunktslage der CuL_6-Oktaeder über die Gleichungen [20]

$$X = \frac{\varrho}{\sqrt{3}} \cos(\varphi + 240^\circ)$$
$$Y = \frac{\varrho}{\sqrt{3}} \cos(\varphi + 120^\circ) \qquad (2)$$
$$Z = -\frac{\varrho}{\sqrt{3}} \cos\varphi$$
$$4\,\delta = |X| + |Y| + |Z|$$

verknüpft. Für die in den Kupferkomplexen vorliegenden dynamisch geweiteten Oktaeder ergeben sich daraus, tetragonale Weitung mit $\varphi = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$ vorausgesetzt (vgl. Kapitel 5.1.), Kupfer-Ligand(Sauerstoff)-Abstände von

$$4 \times 196{,}_5 \text{ pm} \qquad 2 \times 233{,}_0 \text{ pm}$$

mit $3\,\delta = \frac{\sqrt{3}}{2}\varrho = 36$ pm

Für die Verbindungen $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$ mit $X^- = ClO_3^-$, NO_3^-, PF_6^- liegen keine Einkristallstrukturdaten vor. Es kann jedoch angenommen werden, daß sie die gleiche Struktur besitzen wie der Fluoroborat- und der Perchloratkomplex, da sie diesen völlig analoge Pulverdiffraktogramme liefern. Die aus Pulvermessungen berechneten Gitterkonstanten und Winkel aller Pyridin-N-oxid-Komplexe sind

in Tabelle 3a zusammengefaßt.

Die Verbindung $Cu(C_5H_5NO)_6(BF_4)_2$ wurde im Temperaturbereich von -185° bis +20° C röntgenographisch durch Guinier-Simon-Aufnahmen untersucht.* Zur Eichung der Aufnahmen diente der eingeblendete Nullpunkt, der Temperaturablesefehler betrug etwa ±5° C [21] . In dem genannten Temperaturbereich wurde ein kristallographischer Phasenübergang nicht beobachtet. Die ermittelten temperaturabhängigen Gitterparameter sind in Tabelle 3b zusammengestellt.

Tabelle 3a: Gitterkonstanten und Winkel der Verbindungen $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$ aus Pulverdiffraktogrammen (rhomboedrische Elementarzelle, Eichung Au)

X^-	a [pm]	α	Literaturdaten
BF_4^-	961,7	81,48°	a = 962,1 pm, α = 81,46° [16]
ClO_4^-	961,6	81,15°	a = 962,0 pm, α = 81,21° [16]
ClO_3^-	954,9	83,37°	
NO_3^-	945,1	83,87°	
PF_6^-	983,7	81,08°	

* Herrn Dr. F. Steffens danke ich für die Erstellung der Guinier-Simon-Aufnahmen

Tabelle 3b: Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter der Verbindung $Cu(C_5H_5NO)_6(BF_4)_2$ (Eichung: eingeblendeter Nullpunkt)

T [°C]	a [pm]	α
- 185	941	81,2°
- 170	942	81,2°
- 150	944	81,2°
- 65	951	81,2°
+ 20	956	81,4°

3.2. Fluoride $A_2Zn_{1-x}Me_xF_4$

3.2.1. Die K_2NiF_4 - Struktur

Die Verbindungen K_2NiF_4, Rb_2NiF_4, K_2ZnF_4 und Rb_2ZnF_4 kristallisieren im Strukturtyp des K_2NiF_4-Gitters [5,7,22]. Dieses Gitter (Abb. 3) enthält Schichten, die in ihrem Aufbau dem kubischen bzw. pseodokubischen Perowskittyp entsprechen, jedoch gegenüber diesem um a/2 versetzt übereinandergeschoben sind (a = Kantenlänge des kubischen Perowskits). Die Ähnlichkeit beider Gittertypen spiegelt sich auch in der Größe ihrer Toleranzfaktoren [23]

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}\,(r_{Me} + r_X)} \qquad (3)$$

wider: Für den kubischen Perowskittyp $AMeX_3$, in dem auch die Verbindungen $KNiF_3$ und $KZnF_3$ kristallisieren, liegen diese im Bereich $0{,}88 \leq t \leq 1{,}00$, während für Verbindungen der Stöchiometrie A_2MeX_4 im Aufbau des K_2NiF_4-Gitters Werte zwischen $0{,}9 \lesssim t \lesssim 1{,}1$ beobachtet werden [5] .

Im K_2NiF_4-Gitter ist jedes Me^{2+}-Ion von sechs X^--Liganden oktaedrisch umgeben. Diese MeX_6-Oktaeder sind in der Ebene (001) über gemeinsame äquatoriale X^--Ionen eckenverknüpft. Die beiden axialen Liganden jedes Oktaeders liegen mit vier A^+-Ionen in einer Ebene, wodurch sich die Koordinationszahl der A-Kationen gegenüber dem Perowskit von 12 auf 9 verringert. Die X^--Ionen der MeX_6-Oktaeder besetzen somit zwei unterschiedliche Gitterpositionen: Die äquatorialen X^--Liganden in der Ebene $\perp$ c sind an je zwei Me^{2+}-Ionen gebunden, die axialen Liganden in der Richtung $\parallel c \triangleq [001]$ dagegen jeweils an ein Me^{2+}- und ein A^+-Ion. Daraus resultieren unterschiedliche Bindungsstärken innerhalb der MeX_6 - Oktaeder, die zu einer schwachen tetragonalen Stauchung führen, bei der die Me-X-Abstände innerhalb der Ebene $\perp$ c etwas länger sind als $\parallel$ c.

In der Raumgruppe D_{4h}^{17} - I4/mmm (Nr. 139) [15] enthält die Elementarzelle des K_2NiF_4-Gitters zwei Formeleinheiten, wobei 2 Me^{2+}-, 4 A^+- und 8 X^--Ionen folgende kristallographischen Lagen besetzen:

Atom	Punktlage	Punktsymmetrie	x	y	z
Me	2a	4/mmm	0	0	0
A	4e	4 mm	0	0	z
X	4e	4 mm	0	0	z
X	4c	mmm	0	1/2	0

Für K_2NiF_4: $z_A = 0{,}352$ $z_X = 0{,}151$ [5]

Die röntgenographischen Literaturdaten der Verbindungen A_2MeF_4, $AMeF_3$ und Ba_2MeF_6 (A = K, Rb; Me = Ni, Cu, Zn) sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

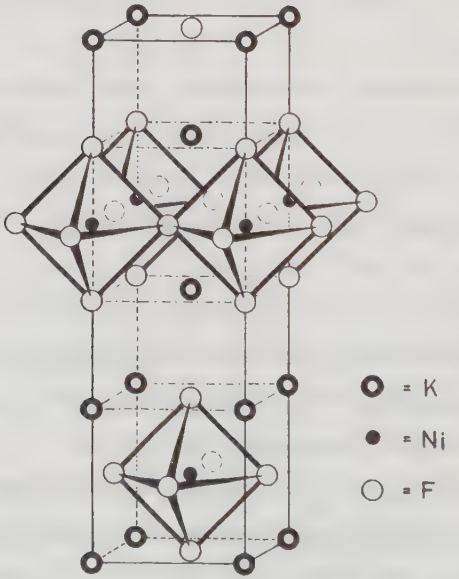


Abbildung 3: Die K_2NiF_4 - Struktur

Tabelle 4: Strukturelle Literaturdaten der Verbindungen A_2MeF_4, $AMeF_3$, Ba_2MeF_6 (A=K,Rb, Me=Ni,Cu,Zn)

Verbindung	a [pm]	c [pm]	c/a	t [1]	Me-F-Bindungslängen [pm]	Symmetrie Gittertyp	Raumgruppe	Lit.
K_2NiF_4	400,6	1307,6	3,26	1,00	4 x 200 2 x 197 [2]	tetragonal K_2NiF_4	D_{4h}^{17} - I4/mmm	5
Rb_2NiF_4	408,7	1371	3,35	1,02		wie K_2NiF_4	wie K_2NiF_4	22
K_2ZnF_4	400,9	1302	3,25	0,98	4 x 200 2 x 197 [2]	wie K_2NiF_4	wie K_2NiF_4	7
Rb_2ZnF_4	409,6	1325	3,24	1,00		wie K_2NiF_4	wie K_2NiF_4	7
K_2CuF_4	(414,2) 585,8 [3]	(1271) 2542 [3]	(3,07) 4,34 [3]	0,99	2 x 192 2 x 222 2 x 192 [2] δ = 35 pm	tetragonal K_2NiF_4-Überstruktur	D_{2d}^{10} - I4c2	24
Rb_2CuF_4	(423,8) 599,3 [3]	(1328) 2656 [3]	(3,13) 4,43 [3]	1,01		wie K_2CuF_4	wie K_2CuF_4	6,25
Cs_2CuF_4	(440,8) 623,4 [3]	(1403) 2806 [3]	(3,18) 4,50 [3]	1,07		wie K_2CuF_4	wie K_2CuF_4	26
$KZnF_3$	405,5	a=b=c	1,00	0,98	6 x 202,8	kubisch Perowskit	O_h^1 - Pm3m	27

Tabelle 4 Fortsetzung

Verbindung	a [pm]	c [pm]	c/a	t [1]	Me-F-Bindungslängen [pm]	Symmetrie Gittertyp	Raumgruppe	Lit.
$KCuF_3$	(414,0) 585,5 [3]	(392,6) 785,2 [3]	(0,95) 1,34 [3]	1,00	2 x 189 2 x 225 2 x 196 [2] ϱ = 38 pm	tetragonal Pseudo-Perowskit Uberstruktur	D_{4h}^{18} -I4/mcm	28
Ba_2NiF_6	405,4	1634,1	4,03	0,95	4 x 203 2 x 197 [2]	tetragonal Bi_2NbO_5 - Typ	D_4^9 - I422	29
Ba_2ZnF_6	410,1	1626,3	3,97	0,92	4 x 205 2 x 196 [2]	wie Ba_2NiF_6	wie Ba_2NiF_6	29
Ba_2CuF_6	(419,8) (418,7) a=593,7 [3] b=593,7 [3]	(1585,2) 1585,2 [3]	(3,78) 2,67 [3]	0,92	2 x 186,2 2 x 232,0 2 x 186,7 [2] $\varrho \simeq$ 50 pm	o-rhombisch	D_{2h}^{18} - Bbam	30
	a=591,5 [3] b=581,4 [3]	1579,0 [3]	2,68 [3]		2 x 193,5 2 x 232,5 2 x 185 [2]			31

[1] Toleranzfaktoren berechnet mit den Ionenradien nach Shannon und Prewitt [32] (vgl. S.16)

[2] Abstände in c-Richtung [3] Überstrukturzelle, entsprechende Gitterkonstanten der Grundstruktur in Klammern

3.2.2. Die K_2CuF_4 - Struktur

Die erste Strukturbestimmung des K_2CuF_4 durch Knox [33] ergab eine dem K_2NiF_4 analoge Elementarzelle, die stark tetragonal gestauchte CuF_6-Oktaeder beinhaltete. Auch in den verwandten Verbindungen $KCuF_3$ und Ba_2CuF_6 wurde eine derart tetragonal-gestaucht oktaedrische Umgebung der Cu^{2+}-Ionen gefunden [29,34] . Neuerliche magnetische, spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen ergaben jedoch, daß alle drei Verbindungen tetragonal geweitete CuF_6-Oktaeder in antiferrodistortiver Ordnung enthalten (vgl. Tab.4) [24,28, 30,31,35,36] . Auf Grund magnetischer Messungen vermuteten Khomskii und Kugel [36] eine derartige Anordnung der Oktaeder im K_2CuF_4, die durch EPR-spektroskopische [35] und röntgenographische [24] Untersuchungen bestätigt wurde.

Die von Haegele und Babel [24] bestimmte Überstrukturzelle des K_2CuF_4 (Abb. 4) beinhaltet in der Raumgruppe D_{2d}^{10} - I4c2 (Nr. 120) [15] die Grundzüge und speziellen Kationenpositionen des K_2NiF_4-Gitters, erlaubt jedoch eine Differenzierung der Cu-F-Abstände. Sie ist wie die kleinere Grundstrukturzelle innenzentriert. Die Gitterkonstanten a und c der Überstrukturzelle hängen mit den Konstanten a' und c' der kleineren Zelle über die Beziehung

$$a = a'\sqrt{2} \qquad c = 2\,c'$$

zusammen. Haegele und Babel weisen jedoch darauf hin, daß die Verdoppelung der c-Achse streng nur für den zur vollständigen Strukturbestimmung gewählten Einkri-

stall zutraf; fast alle anderen Kristalle zeigten eindimensionale Fehlordnungen in der c-Richtung.
Die Überstrukturzelle enthält 8 Formeleinheiten, wobei die 8 Cu-, 16 K- und 32 F-Atome folgende Punktlagen besetzen:

Atom	Punktlage	Punktsymmetrie	x, y, z
Cu(1)	4a	222	0,0,1/4; 0,0,3/4
Cu(2)	4d	222	0,1/2,0; 0,1/2,1/2
K(1), F(1)	8f	2	0,0,z; 0,0,$\bar{z}$; 0,0,1/2+z; 0,0,1/2-z
K(2), F(2)	8g	2	0,1/2,z; 0,1/2,$\bar{z}$; 0,1/2,1/2+z; 0,1/2,1/2-z
F(3)	8e	2	x,x,1/4; $\bar{x}$,$\bar{x}$,1/4; x,$\bar{x}$,3/4; $\bar{x}$,x,3/4
F(4)	8h	2	x,1/2+x,0; $\bar{x}$,1/2-x,0; x,1/2-x,1/2; $\bar{x}$,1/2+x,1/2

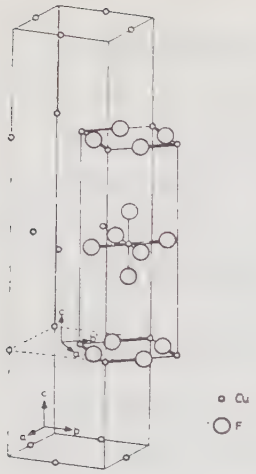
Haegele und Babel ermittelten folgende Werte der Parameter x und z:

$$z_{K(1)} = 0{,}0716 \qquad z_{K(2)} = 0{,}1784$$
$$z_{F(1)} = 0{,}1744 \qquad z_{F(2)} = 0{,}0756$$
$$x_{F(3)} = 0{,}2321 \qquad x_{F(4)} = 0{,}2321$$

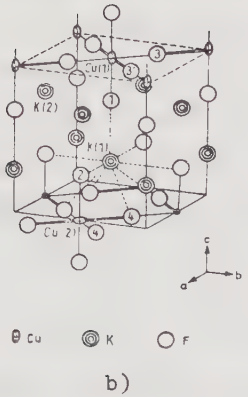
Setzt man anstelle dieser Werte die Parameter

$$z_{K(1)} = 1/4 - 1/2\ z_{K'} \qquad z_{K(2)} = 1/2\ z_{K'}$$
$$z_{F(1)} = 1/4 - 1/2\ z_{F'} \qquad z_{F(2)} = 1/2\ z_{F'}$$
$$x_{F(3)} = x_{F(4)} = 0{,}25$$

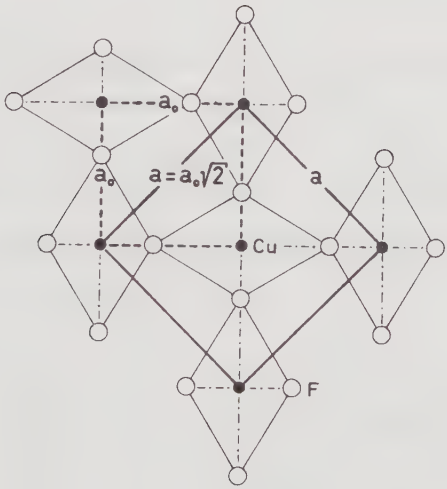
mit $z_{K'} = 0{,}356$ und $z_{F'} = 0{,}153$, so erhält man die von Knox ermittelte Atomanordnung. Diese liefert die zumeist sehr starken Grundstrukturreflexe, die die Bedingung hkl: $h,k = 2n$, $l = 4n$ bzw. $h,k \neq 2n$, $l = 4n+2$ erfüllen. Die



a)



b)



c)

Abbildung 4: Die K_2CuF_4 - Struktur

a) Zusammenhang zwischen Grundstrukturzelle (K_2NiF_4, klein) und Überstrukturzelle (groß)

b) Ausschnitt der Überstrukturzelle (unteres Viertel); Doppellinien bezeichnen lange Cu-F-Abstände

c) Anordnung eckenverknüpfter geweiteter CuF_6-Oktaeder in der (001)-Ebene des K_2CuF_4

sehr schwachen Überstrukturreflexe 1. Art gehorchen der Beziehung hkl: h,k = 2n , l = 4n + 2 bzw. h,k ≠ 2n l = 4n und enthalten nur Streubeiträge der Atome in den Punktlagen 8f und 8g, die sich aber aufheben, wenn für gleichartige Atome z(8f) + z(8g) = 0,25 ist[71]. Diese Reflexe sind trotz geradzahligem l Überstrukturreflexe, da sie der Innenzentrierung der kleineren Pseudozelle widersprechen. Darüber hinaus treten Überstrukturreflexe 2. Art mit l ≠ 2n auf, zu denen nur die Fluoratome der Punktlagen 8e und 8h beitragen. Der Streubeitrag dieser Fluoratome verschwindet jedoch, wenn sich ihre x-Parameter zu 0,5 ergänzen. In der Grundstruktur des K_2NiF_4-Gitters ergeben sich für diese Punktlagen die speziellen Werte x = 0,25 , die einer Fixierung der Fluoratome in der Mitte zwischen den Kupferatomen entsprechen. Die Überstruktur erlaubt dagegen eine Verschiebung der Fluoratome auf den Verbindungslinien zwischen den Kupferpositionen. Dadurch spalten die ursprünglich gleichen Cu-F-Abstände in der (001)-Ebene ($\perp$ c) in einen kürzeren und einen längeren Abstand auf, in [001] -Richtung ($\parallel$ c) treten dagegen nur kurze Cu-F-Abstände auf. Die langen Oktaederachsen sind dabei (im Idealfall) abwechselnd in Richtung [110] und [1$\bar{1}$0] orientiert, so daß sich in der c-Richtung des Kristalls eine gegebene Ausrichtung erst in der fünften $[CuF]_\infty$-Schicht wiederholt (vgl. Abb. 5)

Für das K_2CuF_4 ermittelten Haegele und Babel die in Tabelle 6 und 7 angegebenen Lageparameter, Temperaturfaktoren und Abstände. Die sich aus der Verfeinerung direkt ergebenden Abweichungen der Abstände innerhalb der Oktaeder des Cu(1) und Cu(2) sowie eine kleine

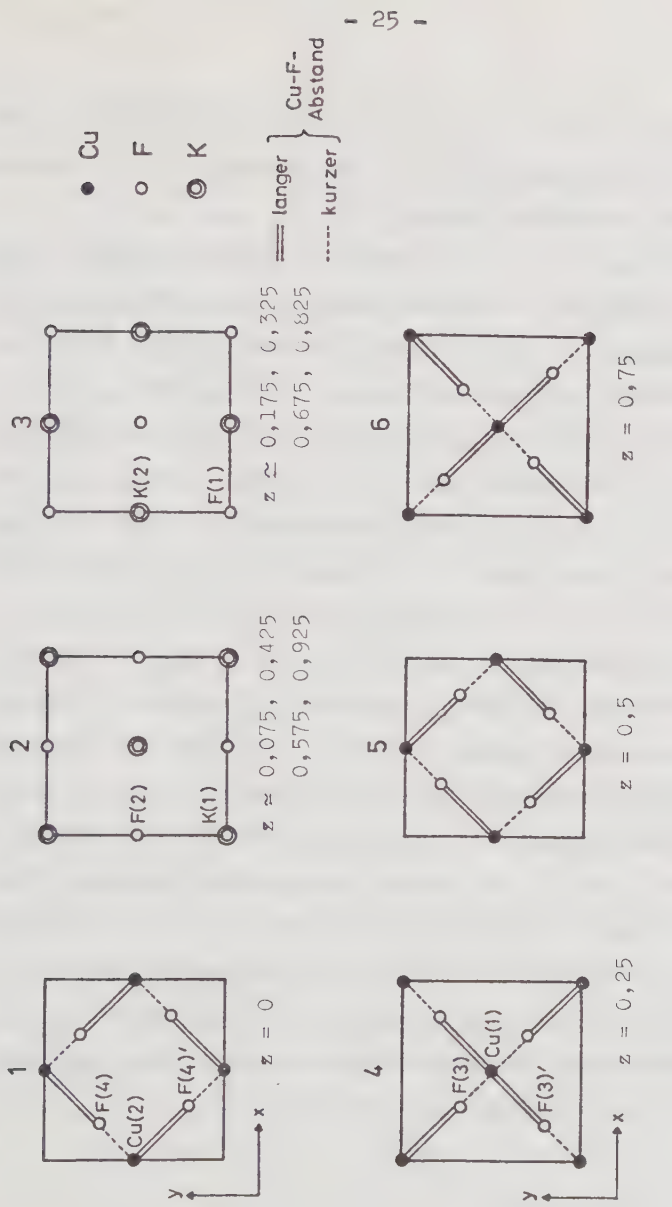


Abbildung 5: Die Schichtstruktur des K_2CuF_4-Gitters

Abfolge der Schichten bei idealer Ordnung in c-Richtung:

1-2-3-4-3-2-5-2-3-6-3-2-1

Abfolge bei gestörter Ordnung in c-Richtung:

1(5)-2-3-4(6)-3-2-1(5)

orthorhombische Komponente wurden in dem endgültigen Modell ausgemittelt, da sie innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmung lagen.

Wie im K_2CuF_4 liegen auch in den Verbindungen $KCuF_3$ und Ba_2CuF_6 tetragonal geweitete CuF_6-Oktaeder (mit geringer orthorhombischer Komponente) vor (vgl. Tab.4). Im $KCuF_3$ sind diese Oktaeder so angeordnet, daß in [001] -Richtung ($\parallel c$) nur mittlere, in der (001)-Ebene ($\perp c$) kurze und lange Cu-F-Abstände auftreten. Die dem $KCuF_3$ entsprechende Grundstruktur des kubischen bzw. pseodokubischen Perowskits ($KZnF_3$) gibt reguläre Oktaederlücken vor. Dagegen enthält das Ba_2ZnF_6 relativ stark gestauchte Oktaederlücken, wobei die tetragonale Stauchung der ZnF_6-Oktaeder mit 9 pm wesentlich größer ist als im K_2ZnF_4. Im Ba_2CuF_6 sind die orthorhombisch verzerrten CuF_6-Oktaeder bedingt durch die in der Grundstruktur vorgegebene starke Stauchung so angeordnet, daß $\parallel c$ nur kurze, $\perp c$ mittlere und lange Cu-F-Abstände vorliegen. Im Gegensatz zum $KCuF_3$ und K_2CuF_4 ist im Ba_2CuF_6 keine Ordnung der Ausrichtung der langen Oktaederachsen in c-Richtung beobachtet worden, so daß hier keine Verdoppelung der Gitterkonstanten c gegenüber der Grundstruktur notwendig ist.

3.2.3. Neutronenbeugungsuntersuchung des K_2CuF_4*

Da die K_2NiF_4-Überstruktur der Verbindung K_2CuF_4 durch die Lageparameter der Fluoratome bestimmt wird, das Streuvermögen dieser Atome jedoch bei röntgenographischen Methoden relativ gering ist, wurde an einer Pulverprobe des K_2CuF_4 eine Neutronenbeugungsuntersuchung durchgeführt. Diese Untersuchung sollte auch Aufschluß über eine möglicherweise vorhandene orthorhombische Komponente der CuF_6-Oktaeder liefern und damit eine bessere Anpassung der Ligandenfeldspektren im Angular-Overlap-Modell ermöglichen (siehe dazu Kapitel 4.1. und 4.3.)

Die zur Aufnahme der Neutronenbeugungsdiffraktogramme notwendigen 20g K_2CuF_4 wurden in mehreren Ansätzen dargestellt. Die Reinheit jedes Probenanteils wurde durch Aufnahme eines Röntgendiffraktogramms überprüft, nach Vereinigung und Durchmischung der Ansätze wurde eine Fluoranalyse durchgeführt.

Die Aufnahme der Neutronenbeugungsdiffraktogramme erfolgte am Reaktor FR2 der Gesellschaft für Kernforschung in Karlsruhe. Eine genaue Beschreibung der Versuchsanordnung und Methode findet sich unter[37,38]. Es wurden zwei Neutronenbeugungsdiffraktogramme aufgenommen. Die erste Messung erfolgte im Bereich $2\theta = 5{,}0^\circ$ bis $2\theta = 98{,}1^\circ$ in Schritten von $0{,}1^\circ$ gleichzeitig mit

* An dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. S. Klein für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme und Herrn Dr. V. Propach für die Unterstützung bei der Auswertung der Datensätze herzlich danken.

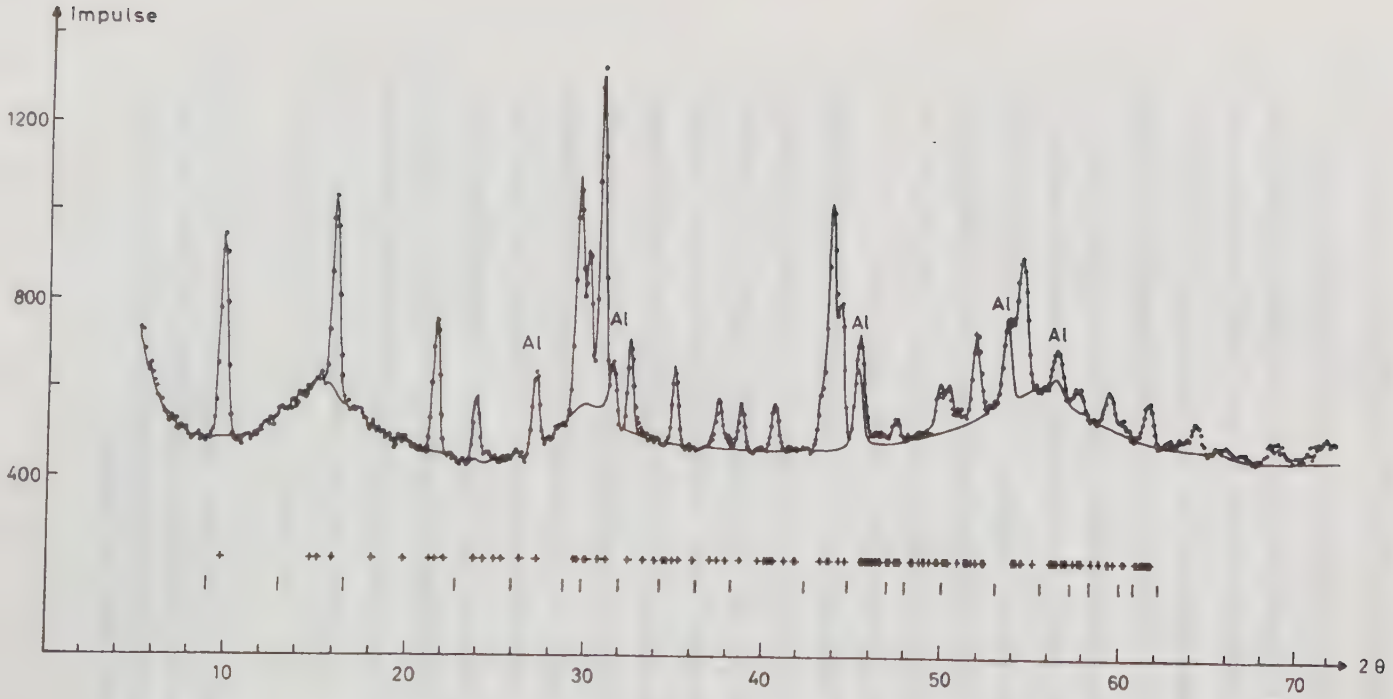


Abbildung 6: Neutronenbeugungs-Pulverdiffraktogramm des K_2CuF_4, Messung 1 (295 K)
Kreuze kennzeichnen die Lage der einzelnen hkl-Reflexe, Striche deuten die Gruppengrenzen der Verfeinerung an

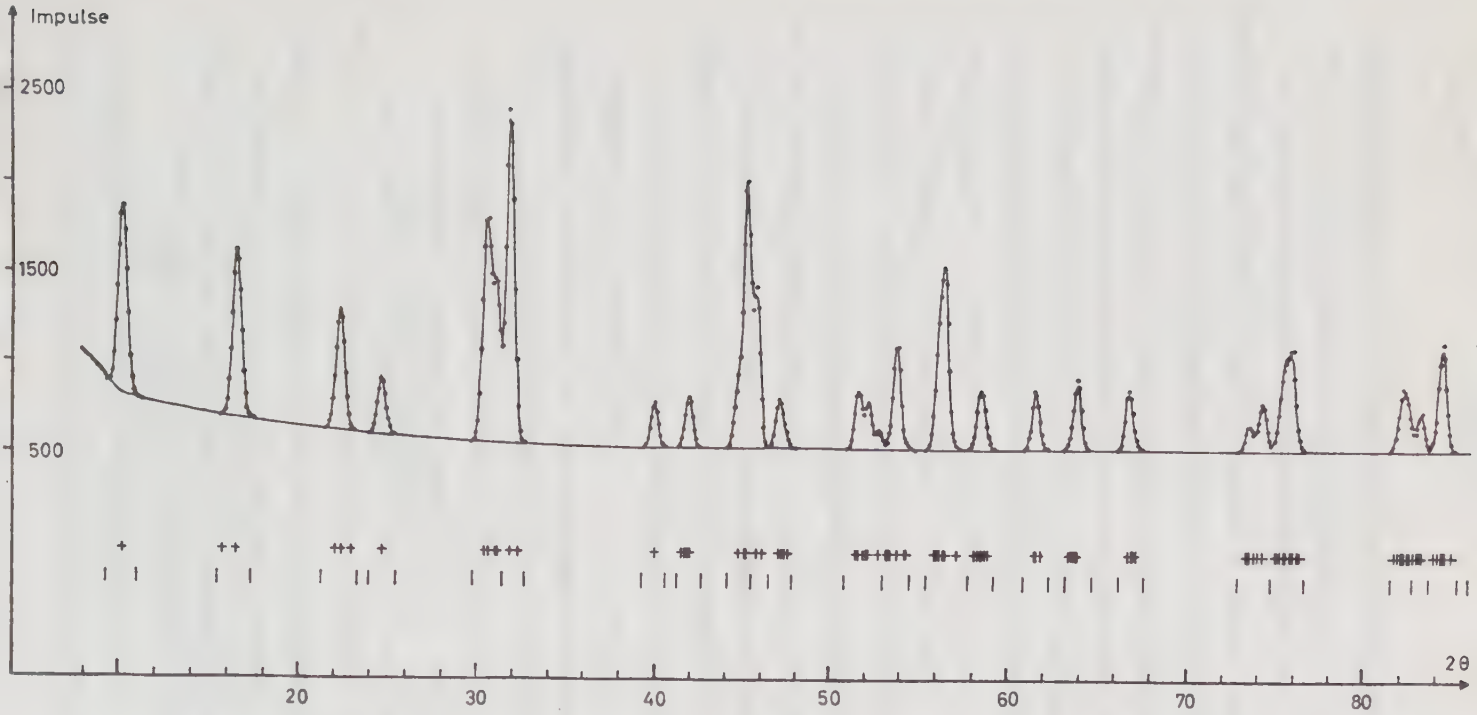


Abbildung 7: Neutronenbeugungs-Pulverdiffraktogramm des K_2CuF_4, Messung 2 (getrennt vermessene Reflexgruppen, 295 K)

vier Zählrohren, die um jeweils 15° gegeneinander verschoben waren. Die daraus erhaltenen Datensätze wurden über einen Vergleichsreflex im Überlappungsgebiet zu einem Datensatz vereinigt. Während dieser Messung befand sich die Probe in einer Quarzampulle, die in einen durch den Aufbau der Meßapparatur fest vorgegebenen Aluminiummantel eingebracht war. Auf Grund einer niedrigen Zählrohrrate und bedingt durch die Quarz- und Aluminiumummantelung wies die Messung starke statistische Schwankungen im Untergrund sowie Fremdreflexe (Al) auf (siehe Abb.6), die sich bei der Auswertung in großen Standardabweichungen der Parameter niederschlugen (vgl. Tab.6). Das erhaltene Diffraktogramm konnte nur bis zu einem Winkel $2\theta = 62{,}0^\circ$ zur Auswertung verwandt werden, da die Reflexe bei höheren Winkeln sehr schwach und somit durch Untergrundschwankungen stark beeinflußt waren. Es wurde daher eine zweite Messung an der offenen Pulverprobe (ohne Quarzampulle und Aluminiummantel) mit höherer Zählrohrrate durchgeführt, bei der folgendermaßen verfahren wurde: Über den gesamten Bereich $2\theta = 5{,}0^\circ$ bis $2\theta = 84{,}4^\circ$ wurde in Schritten von $0{,}1^\circ$ ein Diffraktogramm mit einem Zählrohr aufgenommen. Anschließend wurden die 19 stärksten Reflexe bzw. Reflexgruppen dieses Spektrums getrennt voneinander einzeln mit der doppelten Zählrohrrate in Schritten von $0{,}05^\circ$ vermessen. Die Auswertung erfolgte ausschließlich an diesen getrennt vermessenen Reflexgruppen, die über das Gesamtspektrum miteinander korreliert wurden.

Das Profil eines einzelnen Reflexes im Pulverdiagramm der Neutronenbeugungsuntersuchung entspricht einer ein-

fachen Gauss-Kurve. Die Halbwertsbreiten $H_{2\theta}$ dieser Gauss-Kurven werden durch die Gleichung

$$H_{2\theta} = [A + B.\tan\theta + C.\tan^2\theta]^{1/2} \qquad (4)$$

beschrieben, in der die Konstanten A, B und C durch das Auflösungsvermögen des Diffraktometers bestimmt sind. Die Konstante A ist darüber hinaus auch von der Mosaikverteilung der Pulverprobe abhängig. Die Standardabweichung $2\sigma_{2\theta}$ in der Festlegung des Winkels 2θ eines Reflexes ist mit der Halbwertsbreite über die Gleichung

$$\sigma_{2\theta} = H_{2\theta} / (2.\ln 2)^{1/2} \qquad (5)$$

verknüpft.

Zur quantitativen Berechnung der Intensitäten und zur Verfeinerung der Lageparameter und Temperaturfaktoren wurde das Programm PERNOD (Pulver-Einkristall-Röntgen- und Neutronenbeugungs-ORFLS aus Darmstadt) [39] verwendet. Dieses Programm ermöglicht die Berechnung zweier Gütefaktoren:

1.) Für die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Reflexintensitäten den kristallographischen R_c-Wert

$$R_c = \frac{\sum_{hkl} (I^{beob}_{hkl} - S.I^{ber}_{hkl})}{\sum_{hkl} I^{beob}_{hkl}} \qquad (6)$$

S = Wichtungsfaktor über die Reflexintensitäten

2.) Für die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten an einem Meßpunkt den R_p-Wert des Diagrammprofils

$$R_p = \frac{\sum_{2\theta} (I_{2\theta}^{beob} - S\, I_{2\theta}^{ber})}{\sum_{2\theta} I_{2\theta}^{beob}} \qquad (7)$$

Für die Güte der Anpassung des Neutronenbeugungsdiffraktogramms an die berechneten Intensitäten der Kristallstruktur ist der R_p-Wert von wesentlich größerer Aussagekraft als der R_c-Wert, da in ihm die statistischen Fehler aller Stützpunkte enthalten sind. Aus diesem Grund sind die R_p-Werte der Anpassung stets größer als die R_c-Werte.

Die Datensätze und charakteristischen Meßgrößen beider Neutronenbeugungsdiffraktogramme sind in Tabelle 5 zusammengestellt, die Pulverdiagramme sind in den Abbildungen 6 und 7 wiedergegeben.

Ausgangsbasis für die Anpassung der Neutronenbeugungsdiffraktogramme bildeten die von Haegele und Babel röntgenographisch an Einkristallen ermittelten Daten [2

Die sich daraus bei der Verfeinerung ergebenden Lageparameter, Temperaturfaktoren und interatomaren Abstände sind in den Tabellen 6 und 7 zusammengefaßt. Obwohl die Auswertung der ersten Messung sehr unbefriedigende Ergebnisse lieferte, wurden diese in die Tabellen aufgenommen, da sie bereits deutlich auf eine orthorhombische Komponente in der Verzerrung der CuF_6-Oktaeder hinweisen, die durch die zweite Messung bestätigt wird. Demnach liegen auch im K_2CuF_4 wie in den verwandten Verbindungen $KCuF_3$ und Ba_2CuF_6 geweitete, orthorhombisc verzerrte Oktaeder in antiferrodistortiver Ordnung vor. Das Ausmaß der orthorhombischen Komponente ist etwa genauso groß wie im $KCuF_3$ und Ba_2CuF_6(Neutronenbeugungs

daten, vgl. Tab.4). Die Lage der geweiteten Oktaeder entspricht derjenigen im $KCuF_3$, d. h. in der (001)-Ebene ($\perp$ c) wechseln kurze und lange Abstände, in [001] -Richtung ($\parallel$ c) treten dagegen nur mittlere Abstände auf. Offensichtlich genügt diese Anordnung zur Anpassung an die durch das Grundmodell des Kristallgitters (K_2NiF_4) vorgegebene Stauchung der Oktaederlücken. Sie steht im Gegensatz zu der Lage der Oktaeder im Ba_2CuF_6, für das allerdings durch die Grundstruktur wesentlich stärker gestauchte Oktaederlücken vorgegeben sind (vgl. Tab.4).

Da in der Ordnung der Ausrichtung der langen Oktaederachsen in der c-Richtung möglicherweise Störungen auftreten (vgl. S. 22 und Abb.5), wurden für beide Neutronenbeugungsmessungen Verfeinerungen mit einer statistischen Besetzung der dritten CuF_∞ -Schicht durchgeführt, wobei der Parameter des Besetzungsverhältnisses freigegeben wurde. Unabhängig vom Ausgangswert wurde ein Verhältnis von etwa 2/3 : 1/3 errechnet, d. h. in zwei Dritteln der Elementarzellen wiederholt sich die gegebene Anordnung der langen Oktaederachsen erst in der fünften CuF_∞ -Schicht, in einem Drittel bereits in der dritten Schicht. Diese Statistik führte jedoch stets zu einer Vergrößerung der R_c- und R_p-Werte um 1-2%. Die in Tabelle 5,6 und 7 angegebenen R-Werte, Parameter und Abstände beziehen sich daher auf die auch in der c-Richtung geordnete Elementarzelle (Wiederholung erst in der fünften Schicht, vgl. Abb.5).

Tabelle 5: Datensätze der Neutronenbeugungsdiffraktogramm

	Messung 1	Messung 2
Meßbereich (2Θ)	$5{,}0^{o}$ - $62{,}0^{o}$	$5{,}0^{o}$ - $84{,}4^{o}$
Schrittweite	$0{,}1^{o}$	$0{,}05^{o}$
Anzahl der hkl-Reflexe	119	104
davon Grundstruktur ($\% \sum I_{hkl}^{beob}$)	43 (96,1)	42 (95,9)
Überstruktur 1. Art ($\% \sum I_{hkl}^{beob}$)	41 (0,8)	31 (0,2)
Überstruktur 2. Art ($\% \sum I_{hkl}^{beob}$)	35 (3,1)	31 (3,9)
Anzahl der Reflexgruppen mit $I_{hkl}^{beob} \neq 0$	22	23
Halbwertsparameter A	0,3664	0,3935
B	-1,5192	-0,5972
C	2,6789	0,5019
Gitterkonstanten a (Haegele/Babel: 585,8 pm)	585,5 pm	585,4 pm
c (Haegele/Babel:2542 pm)	2541,7 pm	2541,7 pm
Anzahl der Variablen	18	18
Gütefaktoren R_c	5,4	2,8
R_p	10,3	3,9

Tabelle 6: Lageparameter und Temperaturfaktoren der Röntgenstruktur- und Neutronenbeugungsuntersuchungen. Zahlen in runden Klammern geben die Unsicherheit der letzten Stelle(n) an.

Atom	Punktlage	Parameter	Röntgenstruktur [1]	Messung 1	Messung 2
Cu(1)	4a	B	0,380 [0,380]	0,12	0,68
Cu(2)	4d	B	0,380 [0,380]	0,33	0,64
K(1)	8f	z	0,07164 (9)	0,071 (2)	0,0730(3)
		B	0,950 [0,875]	1,68	1,63
K(2)	8g	z	0,1784 (1)	0,180 (2)	0,1818(3)
		B	1,449 [1,383]	1,97	1,71
F(1)	8f	z	0,1744 [0,1735](5)	0,173 (2)	0,1733(2)
		B	1,579 [1,682]	1,33	1,11
F(2)	8g	z	0,0756 [0,0755](5)	0,077 (2)	0,0767(2)
		B	1,890 [2,018]	2,17	1,30
F(3)	8e	x	0,2321 [0,2300](54)	0,233(21)	0,2252(8)
		B	1,418 [1,358]	1,05	0,64
F(4)	8h	x	0,2321 [0,2320](54)	0,224(10)	0,2248(8)
		B	1,180 [1,323]	2,14	0,76

[1] Nach [24]; die angegebenen Parameter entsprechen den angeglichenen Werten, in eckigen Klammern die sich aus der Verfeinerung direkt ergebenden Werte.

Tabelle 7: Interatomare Abstände im K_2CuF_4 aus Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen; Zahlen in runden Klammern geben die Unsicherheit der letzten Stelle(n) an (alle Angaben in [pm])

	Röntgenstruktur	Messung 1	Messung 2
Cu(1) - F(1)	192,3(16) [194,5(12)]	195,7(51)	194,9(5)
Cu(1) - F(3)	192,3(40) [190,5(40)]	192,9(174)	186,4(7)
Cu(1) - F(3)'	221,9(40) [223,7(40)]	221,1(174)	227,5(7)
Cu(2) - F(2)	192,3(16) [191,9(16)]	195,7(51)	194,9(5)
Cu(2) - F(4)	192,3(40) [192,2(40)]	185,5(83)	186,1(7)
Cu(2) - F(4)'	221,9(40) [222,0(40)]	228,5(83)	227,8(7)
K(1) - F(1)	261,3(10)	259,3(101)	254,9(13)
K(1) - F(2)	293,1(20)	293,1(101)	292,9(13)
K(1) - F(4)	276,2(40)	275,5(97)	263,0(10)
K(2) - F(2)	261,3(10)	261,8(101)	267,1(13)
K(2) - F(1)	293,1(20)	293,3(101)	293,5(13)
K(2) - F(3)	276,2(40)	273,3(181)	254,5(10)
F(1) - F(3)	271,9(60)	274,8(181)	269,7(8)
F(1) - F(3)'	293,6(60)	295,3(181)	299,6(8)
F(2) - F(4)	271,9(60)	281,3(97)	269,5(8)
F(2) - F(4)'	293,6(60)	300,9(97)	299,8(8)
F(3) - F(3)'	293,6(60)	293,4(348)	294,1(13)
F(4) - F(4)'	293,6(60)	294,3(166)	294,2(13)
Mittel Cu-F	202,5(40)	203 (18)	202,9(7)
Mittel K - F	282 (4)	281 (18)	274,3(13)
Mittel F - F	286 (6)	290 (35)	287,8(13)

3.2.4. Röntgenographische Untersuchungen der Mischkristallreihen $A_2Zn_{1-x}Me_xF_4$

Von den Mischkristallen $A_2Zn_{1-x}Me_xF_4$ (A = K, Rb; Me = Ni, Cu; $0{,}00 \leq x \leq 1{,}00$) wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen, um die Reinheit und Homogenität der Substanzen zu überprüfen und die Änderung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von x zu untersuchen. Die beobachteten Gitterkonstanten sind in Tabelle 8 zusammengestellt und in Abbildung 8, 9, 10 in Abhängigkeit von x graphisch wiedergegeben, die Reflexlagen der einzelnen Diffraktogramme sind im Anhang (S.143) aufgeführt. Da die Überstrukturzelle des K_2CuF_4 und der Mischkristalle mit hoher Kupferkonzentration auf Grund der geringen Intensität der entsprechenden hkl-Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen nicht ersichtlich ist, erfolgte die Auswertung aller Spektren und Berechnung der Gitterkonstanten durch Indizierung der Reflexe entsprechend der K_2NiF_4-Struktur. In Abbildung 9 wurde die abweichende Stöchiometrie zwischen x_{Ansatz} und $x_{Analyse}$ der Verbindungen berücksichtigt (vgl. Tab.2)

In der Mischkristallreihe $K_2Zn_{1-x}Ni_xF_4$ nehmen die Gitterkonstanten a und c mit wachsendem x ab. Dies muß darauf zurückgeführt werden, daß das substituierende Ni^{2+}-Ion etwas kleiner ist als das ersetzte Zn^{2+}-Ion, wobei sich diese Veränderung in der Gitterkonstanten a offenbar deutlicher niederschlägt als in c. In der Mischkristallreihe $K_2Zn_{1-x}Ni_xF_4$ können keine signifikanten Änderungen der Metall-Fluor-Abstände auf Grund anderer Effekte als der Größe der

Metallionen auftreten. Sie stellt daher ein Maß für die Veränderungen innerhalb des K_2ZnF_4-Gitters durch Einbau eines kleineren Ions dar.

In den Mischkristallreihen $K_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ und $Rb_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ nimmt mit wachsendem x die Gitterkonstante a zu, die Gitterkonstante c stark ab. Wie der Vergleich mit der Nickel-Mischkristallreihe zeigt, können diese Effekte nicht auf dem geringen Unterschied der Größe des Cu^{2+}- und Zn^{2+}-Ions beruhen, sondern müssen durch eine Änderung der Abstände oder Bindungsverhältnisse der MeF_6-Oktaeder bedingt sein. Die Mischkristallreihe $K_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ erlaubt hierzu auf Grund der geringeren Schrittweite in x detailliertere Aussagen. Die Gitterkonstante a ändert sich in dieser Reihe nichtlinear, sondern zeigt im Bereich $0{,}00 \leq x \leq 0{,}40$ einen geringeren Anstieg als im Bereich $0{,}45 \leq x \leq 1{,}00$. Die für diese Bereiche getrennt berechneten Ausgleichsgeraden

$$a_{x \leq 0{,}40} = 405{,}6 + 7{,}5\ x \quad [pm] \qquad \sigma = 0{,}1 \quad [pm]$$

$$a_{x \geq 0{,}45} = 404{,}2 + 10{,}7\ x \quad [pm] \qquad \sigma = 0{,}0 \quad [pm]$$

schneiden sich bei $x = 0{,}44$. Die Gitterkonstante c zeigt dagegen über den gesamten Mischkristallbereich eine gleichmäßige Änderung. Diese Ergebnisse könnten beinhalten, daß ausgehend vom K_2ZnF_4 mit zunehmendem x

- der mittlere Cu-F-Abstand in der (001)-Ebene wächst und
- der Cu-F-Abstand in [001] -Richtung schrumpft,

das heißt mit zunehmendem x würde die Jahn-Teller-Verzerrung der CuF_6-Oktaeder vergrößert. Durch die zunehmende Kupferkonzentration in der Mischkristallreihe werden

die bei kleinen x-Werten getrennt vorliegenden CuF_6-Oktaeder sukzessive miteinander gekoppelt und die Struktur des Gitters wird derjenigen des K_2CuF_4 angenähert. Im K_2CuF_4 selbst liegen dann CuF_6-Oktaeder mit der im Rahmen der vorgegebenen Struktur maximalen Kopplung und Weitung in antiferrodistortiver Ordnung vor. Die Ausbildung dieser Ordnung ist ein kooperativer Effekt, dessen wesentliche Voraussetzung der "Kontakt" zwischen den einzelnen Kupferoktaedern ist.

Die Anpassung der CuF_6-Oktaeder an die durch das Wirtsgitter vorgegebene tetragonal gestauchte Oktaederlücke kann durch unterschiedliche Mechanismen erfolgen. So können für kleine Kupferkonzentrationen

a) die einzelnen CuF_6-Oktaeder statisch gestaucht vorliegen, d. h. die Winkelkoordinate φ der Jahn-Teller-Kopplung ist auf $\varphi = 180^\circ$ festgelegt oder

b) "dynamisch-gestauchte" CuF_6-Oktaeder auftreten, deren gestauchte Konfiguration nur einen zeitlichen Mittelwert darstellt und deren elektronischer Grundzustand über den Winkel $\varphi = 180^\circ \pm 2\alpha$ verschmiert ist (vgl. dazu Kapitel 5.3.2.).

Desweiteren kann die Anpassung an das Wirtsgitter erfolgen durch

c) eine statistische Verteilung der langen Achsen geweiteter Oktaeder

und insbesondere bei höheren Kupferkonzentrationen durch

d) die Ausbildung von "Clustern", die geweitete Oktaeder in antiferrodistortiver Ordnung enthalten.

In der Mischkristallreihe $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xF_6$ wurden in Abhängigkeit von der Konzentration x Anordnungen der CuF_6-

Oktaeder beobachtet, die den unter a), b) und c) bzw. d) genannten Mechanismen entsprachen [40] . Die in der Mischkristallreihe $K_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ beobachtete Änderung der Gitterkonstanten könnte darauf hindeuten, daß bei $x \simeq 0{,}45$ der Übergang vom K_2ZnF_4-Gitter mit statistisch ausgerichteten oder gestauchten Oktaedern zur K_2CuF_4-Struktur mit stark geweiteten, kooperativ geordneten CuF_6-Oktaedern erfolgt.

Die Mischkristallreihe $Rb_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ zeigt eine ähnliche Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Konzentration x wie die Mischkristallreihe $K_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$, jedoch mit dem Unterschied, daß hier auch die Gitterkonstante c und das Verhältnis c/a nichtlinear verlaufen (vgl.Abb.10 Möglicherweise liegt im Wirtsgitter Rb_2ZnF_4 eine geringere Stauchung der Oktaederlücke vor als im K_2ZnF_4, sodaß die Anpassung der CuF_6-Oktaeder an diese Gitterplätze entsprechend den Mechanismen a) und b) erst bei kleineren Konzentrationen x erfolgt. Dadurch ließe sich die Beobachtung deuten, daß in der Rubidium-Mischkristallreihe die Änderung in der Steigung der Ausgleichsgeraden der Gitterkonstanten bei kleineren Werten x auftritt als in der Kalium-Mischkristallreihe.

Die röntgenographischen Untersuchungsergebnisse und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen sollten jedoch nicht isoliert sondern im Rahmen aller spektroskopischen Befunde betrachtet werden.

Tabelle 8: Gitterparameter der Mischkristalle $A_2Zn_{1-x}Me_xF_4$ aus Pulverdiffraktogrammen; die maximale Abweichung der Gitterkonstanten auf Grund von Ablesefehlern $2\theta = 0{,}02^\circ$ beträgt 0,5pm für a und 2pm für c.

x	a [pm]	c [pm]	c/a	V [10^{-6}pm^3]
$K_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$				
1,00	414,9	1272,6	3,067	219,1
0,73	412,0	1282,7	3,113	217,7
0,49	409,5	1291,5	3,154	216,6
0,46	409,1	1293,9	3,163	216,6
0,40	408,6	1296,6	3,173	216,5
0,35	408,3	1297,9	3,179	216,4
0,31	408,0	1298,3	3,182	216,1
0,26	407,7	1301,1	3,191	216,3
0,20	407,0	1302,6	3,200	215,8
0,16	406,7	1303,9	3,206	215,7
0,08	406,4	1307,4	3,217	215,9
0,01	405,7	1310,7	3,231	215,7
0,00	405,6	1310,7	3,231	215,7
$Rb_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$				
1,00	424,7	1332,0	3,136	240,3
0,50	417,7	1353,3	3,240	236,1
0,25	414,7	1365,0	3,292	234,8
0,10	414,2	1368,1	3,303	234,7
0,01	413,6	1370,0	3,312	234,4
0,00	413,4	1370,2	3,314	234,2
$K_2Zn_{1-x}Ni_xF_4$				
1,00	401,3	1308,3	3,260	210,7
0,75	402,2	1308,9	3,254	211,7
0,50	403,8	1309,9	3,244	213,6
0,25	404,4	1308,9	3,237	214,1
0,10	405,8	1310,1	3,229	215,7
0,05	405,6	1310,2	3,230	215,6

Abbildung 8: Abhängigkeit der Gitterparameter von der Konzentration x in der Mischkristallreihe $K_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$

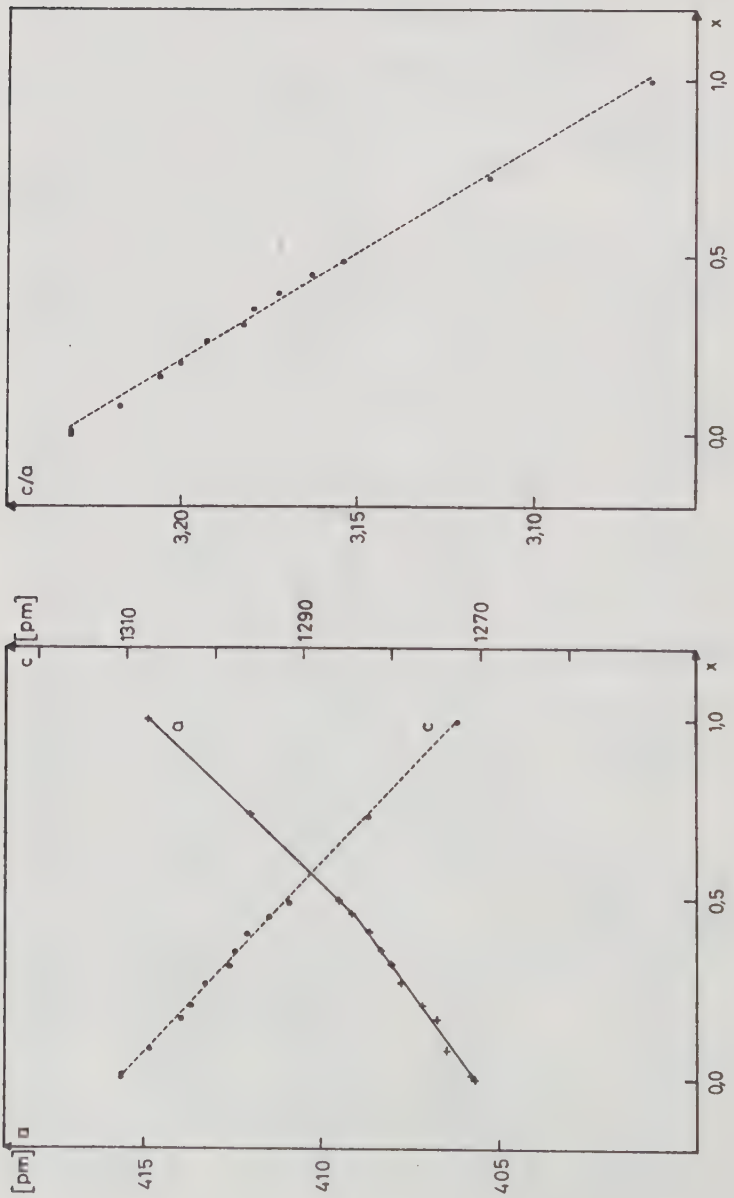


Abbildung 9: Abhängigkeit der Gitterparameter von der Konzentration x in der Mischkristallreihe $Rb_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$

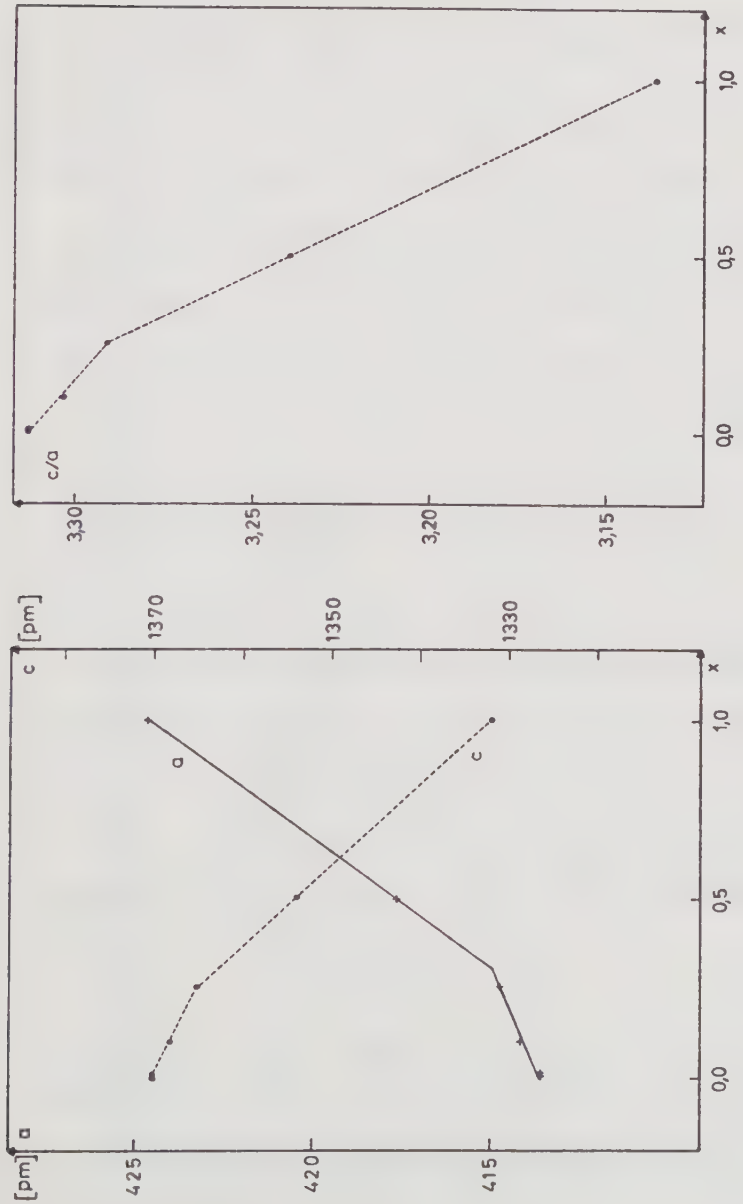
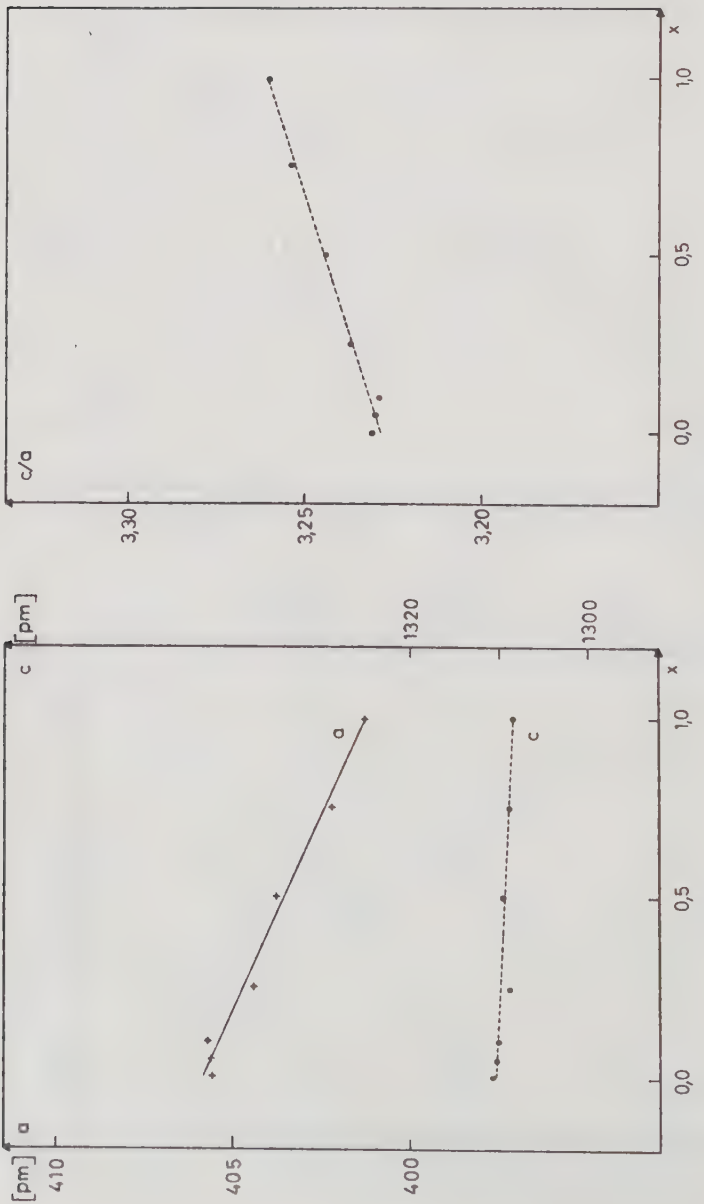


Abbildung 10: Abhängigkeit der Gitterparameter von der Konzentration x in der Mischkristallreihe $K_2Zn_{1-x}Ni_xF_4$



4. Ligandenfeldspektroskopische Untersuchungen

4.1. Einleitung

Eine theoretische Beschreibung der Ligandenfeldübergänge des Cu^{2+}-Ions in Ligandenfeldern mit tetragonaler oder orthorhombischer Symmetrie liefert die Kristallfeldtheorie[41] sowie das Angular-Overlap-Modell [42,43] . Die Kristallfeldtheorie berücksichtigt ausschließlich elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem positiv geladenen Zentralion und den negativ geladenen oder polarisierten Liganden und entspricht damit dem Bild extrem ionogener Bindungen. Die nach diesem Modell den Spektren zu entnehmenden Parameter Δ , δ_1, δ_2 (Dq,Ds,Dt) erlauben Vergleiche zwischen verschiedenen Verbindungen, die gleiche MeX_n-Polyeder enthalten. Ein theoretischer Ansatz, der kovalente Bindungen in den Vordergrund stellt, ist das Angular-Overlap-Modell, das neben elektrostatischen Wechselwirkungen auch die Überlappung zwischen den Orbitalen des Zentralions und der Liganden berücksichtigt. Der antibindende Effekt, der durch σ- oder π-Überlappungen zwischen den d-Orbitalen des Zentralions und den s- und p-Orbitalen der Liganden auftritt, wird durch die Energieparameter

$$e^{x,y,z}_{\sigma,\pi_\parallel,\pi_\perp} = K_{\sigma,\pi_\parallel,\pi_\perp}(S^{x,y,z}_{\sigma,\pi})^2 \qquad (8)$$

beschrieben. $S^{x,y,z}_{\sigma,\pi}$ stellt das vom Metall-Ligand-Abstand in x,y,z-Richtung und von der Art der Bindung (σ , π) abhängige Überlappungsintegral dar; σ- und π-Überlappungsintegrale für Cu^{2+} und verschiedene

Liganden liegen tabelliert vor. [43]. Im Fall tetragonal oder orthorhombisch verzerrter CuL_6-Oktaeder treten drei unterschiedliche Proportionalitätsfaktoren K auf. σ-bindende Effekte zwischen dem $d_{x^2-y^2}$ - bzw. d_{z^2} - Orbital des Kupfers und den s- und p_z-Orbitalen der Liganden werden durch K_σ beschrieben. Im Falle von π-Wechselwirkungen zwischen den d_{xy}, d_{xz} und d_{yz} - Orbitalen des Zentralatoms und den p_x bzw. p_y - Orbitalen der Liganden werden die unterschiedlichen Abstandsverhältnisse der xy-Ebene einerseits und der xz bzw. yz-Ebene andererseits durch die Parameter $K_{\pi_\parallel}$ (xy-Ebene) und $K_{\pi_\perp}$ (xz,yz-Ebene) berücksichtigt. Die Größe der Faktoren K wird durch die energetische "Ausgangslage" der d-Orbitale des Metalls und der s- und p-Orbitale der Liganden bestimmt. Die Energien der Ligandenfeldübergänge sind im Angular-Overlap-Modell von den kristallographisch zugänglichen Abständen innerhalb der Koordinationspolyeder, von der Art des Zentralatoms und der Liganden sowie von den Proportionalitätsfaktoren K abhängig. Durch dieses Modell sind ebenso wie durch die Kristallfeldtheorie Vergleiche zwischen Verbindungen mit gleichartigen MeX_n-Polyedern möglich. Die Symmetrieaspekte beider Modelle sind identisch, doch ist die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in Übergangsmetallkomplexen durch das Angular-Overlap-Modell realistischer.

Die Aufspaltung des ^2D-Grundzustandes des freien Cu^{2+}-Ions in Ligandenfeldern mit oktaedrischer, tetragonaler und orthorhombischer Symmetrie ist in Abbildung 11 dargestellt. Die daraus resultierenden Energien der Ligan-

denfeldübergänge bei tetragonaler und orthorhombischer Symmetrie geweiteter CuL_6-Oktaeder sind nach dem Angular-Overlap-Modell gegeben durch [42,43,44] :

D_{4h} - Symmetrie

$$^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g} \quad (I) \quad : 2\, e_\sigma^{x,y} - 2\, e_\sigma^{z} \tag{9a}$$

$$\rightarrow {}^2B_{2g} \quad (II) : 3\, e_\sigma^{x,y} - 4\, e_{\pi_\parallel}^{x,y} \tag{9b}$$

$$\rightarrow {}^2E_g \quad (III): 3\, e_\sigma^{x,y} - 2\,(\, e_{\pi_\perp}^{x,y} + e_{\pi_\perp}^{z}\,) \tag{9c}$$

Der Zusammenhang zu den Kristallfeldparametern Δ , δ_1, δ_2 wird gebildet durch:

$$\Delta = III - \delta_2 - 2\,\delta_1$$

$$\Delta = 2\, e_\sigma^{x,y} + e_\sigma^{z} - \tfrac{4}{3}\,(\, e_{\pi_\parallel}^{x,y} + e_{\pi_\perp}^{x,y} + e_{\pi_\perp}^{z}\,) \tag{10}$$

$$\delta_1 = \tfrac{1}{2}\,(\, e_\sigma^{x,y} - e_\sigma^{z}\,) \tag{11}$$

$$\delta_2 = \tfrac{2}{3}\,(\, 2\, e_{\pi_\parallel}^{x,y} - e_{\pi_\perp}^{x,y} - e_{\pi_\perp}^{z}\,) \tag{12}$$

D_{2h} - Symmetrie

$$^2_aA_g \rightarrow {}^2_bA_g \quad (I) \quad : 2\,A \tag{13a}$$

$$\rightarrow {}^2B_{1g} \quad (II) \quad : (\textstyle\sum e_\sigma) + A - 2(e_{\pi_\parallel}^{x} + e_{\pi_\parallel}^{y}) \tag{13b}$$

$$\rightarrow {}^2B_{2g} \quad (IIIa): (\textstyle\sum e_\sigma) + A - 2(e_{\pi_\perp}^{x} + e_{\pi_\perp}^{z}) \tag{13c}$$

$$\rightarrow {}^2B_{3g} \quad (IIIb): (\textstyle\sum e_\sigma) + A - 2(e_{\pi_\perp}^{y} + e_{\pi_\perp}^{z}) \tag{13d}$$

mit $$\textstyle\sum e_\sigma = e_\sigma^{x} + e_\sigma^{y} + e_\sigma^{z}$$

$$A = \left[(e_\sigma^{x})^2 + (e_\sigma^{y})^2 + (e_\sigma^{z})^2 - e_\sigma^{x}e_\sigma^{y} - e_\sigma^{x}e_\sigma^{z} - e_\sigma^{y}e_\sigma^{z}\right]^{1/2}$$

Zwischen den symmetriegleichen Termen ^2A_g tritt die Nichtdiagonalenergie $-\frac{\sqrt{3}}{2}(e_\sigma^{x} - e_\sigma^{y})$ auf.

Abbildung 11: Termschema des Cu^{2+}-Ions in kubischer, tetragonaler und orthorhombischer Koordination

4.2. Ligandenfeldspektren der Pyridin-N-oxid-Komplexe

Die Remissionsspektren der Verbindungen $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$ mit $X^- = BF_4^-$, PF_6^-, ClO_4^-, ClO_3^-, NO_3^- zeigen bei Raumtemperatur und 4,2 K drei Ligandenfeldübergänge, die nach Lage und Intensität tetragonal geweiteten CuL_6-Oktaedern zuzuordnen sind. Die beobachteten Bandenlagen und Ligandenfeldparameter sind in Tabelle 9 zusammengestellt, in Abbildung 12 ist als repräsentatives Beispiel das Spektrum des Fluoroboratkomplexes wiedergegeben. Der Ligandenfeldparameter $\triangle$ ist im Rahmen der Meßgenauigkeit für alle Verbindungen konstant. Daraus läßt sich folgern, daß die mittleren Cu-O-Abstände innerhalb der einzelnen Komplexe identisch sein müssen. Auffallend ist jedoch die Tatsache, daß die Energie der ersten Bande ($^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$) in den Verbindungen mit $X^- = BF_4^-$ und PF_6^- um etwa 500 cm^{-1} höher liegt als in den Komplexen mit sauerstoffhaltigem Anion.

Angular-Overlap-Rechnungen liefern mit den in Kapitel 3.1. aus RMS-Werten abgeschätzten Cu-O-Abständen (4x196,5 pm; 2 x 233 pm) und Gleichung (9a) für die Verbindungen mit $X^- = BF_4^-$ bzw. ClO_4^- die K_σ-Werte $0{,}76.10^6$ bzw. $0{,}71.10^6$ cm^{-1}. Diese Werte sind im Vergleich zu anderen Kupfer-Sauerstoff-Komplexen zu niedrig:

Verbindung	T [K]	K_σ [cm^{-1}]	ϱ [pm]	Literatur
Ba_2CuWO_6	77	$0{,}81 .10^6$	51	45
Sr_2CuWO_6	77	$0{,}85 .10^6$	41	45
Sr_2CuTeO_6	77	$0{,}84_5.10^6$	43	45
$Cu(acac)_2$	300	$0{,}85 .10^6$		45
$Cu(HCOO)_2.4\ H_2O$	300	$0{,}84 .10^6$		46

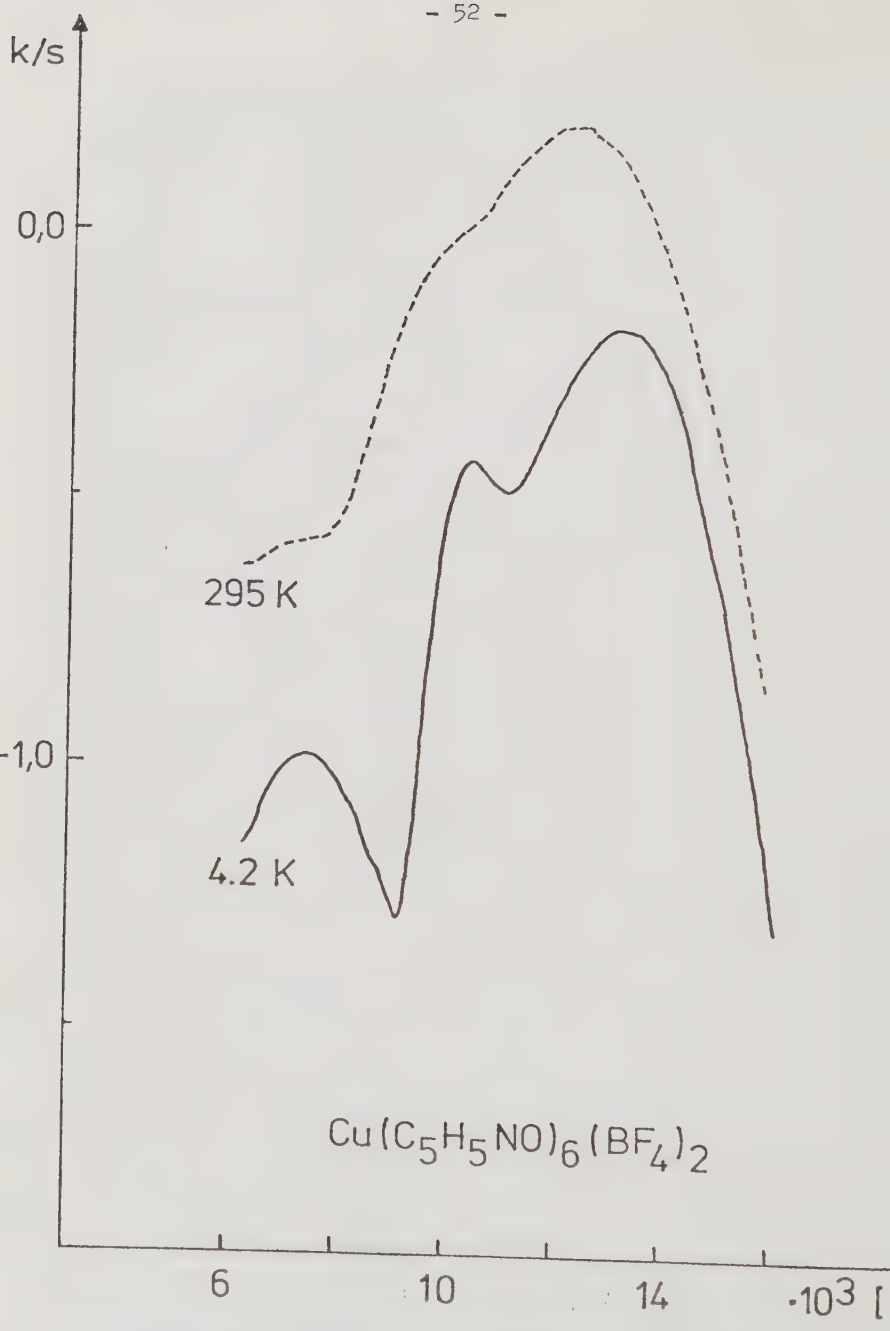


Abbildung 12: Ligandenfeldspektrum der Verbindung $Cu(C_5H_5NO)_6(BF_4)_2$

Tabelle 9: Energien der Ligandenfeldübergänge und - parameter der Pyridin-N-oxid-Komplexe $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$ (alle Angaben in cm^{-1})

X^-	T [K]	I=4 δ_1	II	III	Δ
BF_4^-	295	≈7500	≈10500	12500	≈8100
	4,2	7400	10400	13200	8550
PF_6^-	295	≈7500	≈10500	12300	≈8000
	4,2	7500	10500	13200	8550
ClO_4^-	295	≈7000	≈10000	12300	≈8000
	4,2	7000	10200	13000	8550
ClO_3^-	295	≈7000	≈10500	12400	≈8300
	4,2	7000	10300	13000	8600
NO_3^-	295	≈7200	≈10500	12300	≈8100
	4,2	7000	10300	13000	8600

daß der mittlere Cu-F-Abstand über den gesamten Mischkristallbereich konstant bleibt, daß aber mit abnehmender Kupferkonzentration die Verzerrung der CuF_6-Oktaeder kleiner wird. Dieser Befund steht im Einklang mit den röntgenographischen Resultaten (vgl. Kapitel 3.2.4.)

Die aus Neutronenbeugungsuntersuchungen ermittelten Cu-F-Abstände und die beobachteten Energien der Ligandenfeldübergänge des K_2CuF_4 ermöglichen eine Abschätzung der K-Parameter des Angular-Overlap-Modells für diese Verbindung. Die nach Gleichung (13) mit Hilfe der tabellierten Standardüberlappungsintegrale [43] ermittelten K-Faktoren des K_2CuF_4 und weiterer Fluorocuprat-Komplexe sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Danach sind die aus Neutronenbeugungsdaten ermittelten K-Parameter des K_2CuF_4 niedriger als die üblicher Weise für CuF_6-Oktaeder beobachteten Werte, fügen sich jedoch insgesamt besser ein, als die aus Röntgenstrukturdaten abgeleiteten Parameter. Die Auswertung der Ligandenfeldspektren nach dem Angular-Overlap-Modell führt zu der Schlußfolgerung, daß das aus Netronenbeugungsuntersuchungen ermittelte Ausmaß der Verzerrung der CuF_6-Oktaeder im K_2CuF_4 zu groß, das aus Röntgenstrukturuntersuchungen ermittelte Ausmaß der Verzerrung dagegen zu klein ist. Die tatsächlichen Cu-F-Abstände sollten danach zwischen den aus diesen Methoden ermittelten Werten liegen.
Da die Ligandenfeldspektren der Verbindungen $KCuF_3$, Na_2CuF_4 und K_2CuF_4 keine Aufspaltung der dritten Ligandenfeldbande als Folge der orthorhombischen Verzerrung der Oktaeder aufweisen, wurde angenommen, daß die beobachtete Energie dieser Bande dem Mittelwert der

Gleichungen (13 c, d) entspricht. Für das Ba_2CuF_6 werden aus den angegebenen Energien die Werte $K_{\pi_\perp}$ = 1,31 und 1,53 errechnet.

Die Cu-F-Abstände in den Mischkristallen $K_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ können aus der Energie der ersten Ligandenfeldbande ($^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$) mit K_σ = 0,82 abgeschätzt werden, wenn man annimmt, daß der mittlere Cu-F-Abstand in diesen Verbindungen wie im K_2CuF_4 203 pm beträgt. Dabei muß allerdings eine tetragonale Weitung der CuF_6-Oktaeder vorausgesetzt werden. Für kleinste Kupferkonzentrationen sollte nach den in Kapitel 3.2.4. diskutierten Mechanismen auch die Alternative der tetragonalen Stauchung der Oktaeder in Betracht gezogen werden. Diese Rechnungen liefern folgende Cu-F-Abstände:

$K_2Zn_{0,51}Cu_{0,49}F_4$: 4 x 193 pm , 2 x 223 pm

$K_2Zn_{0,73}Cu_{0,27}F_4$: 4 x 194,5 pm, 2 x 220 pm

$K_2Zn_{0,99}Cu_{0,01}F_4$: 4 x 196 pm, 2 x 217 pm (Weitung)

bzw. 4 x 209,5 pm, 2 x 190 pm (Stauchung)

Tabelle 10: Bandenlagen und Ligandenfeldparameter der Mischkristalle $A_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ (alle Angaben in $[cm^{-1}]$); sofern nicht anders vermerkt wurden die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt.

x	I	II	III	Δ	δ_1	δ_2
$K_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$				$\Delta = 6950 \pm 150$		
1,00	(7800)[2]	9200	11800	7000	1950	850
1,00[1]	8200	9300	12000	7000	2050	900
0,73	7500[3]	9000	11300	6800	1900	750
0,49	7000[3]	9000[3]	11000	6800	1750	650
0,46	6800	9000[3]	11000	6900	1700	650
0,40	6700	9000[3]	10900	6900	1700	650
0,35	6700	9000[3]	10800	6850	1700	600
0,31	6500	8800[4]	10700	6800	1650	650
0,26	6000	8800[4]	10600	7000	1500	600
0,20	5800	8800[4]	10600	7100	1450	600
0,16	5600[5]	8500	10500	7000	1400	650
0,08	5400[5]	8500	10300	7000	1350	600
0,01	5200[5]	8300	10200	7000	1300	650
$Rb_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$				$\Delta = 6950 \pm 150$		
1,00	-	9500	12050	-	-	850
0,50	7000[3]	9200	11300	7100	1750	700
0,25	6800[3]	9000[3]	11000	7000	1700	670
0,10	6500	8800[4]	10600	6800	1630	600

1) Messung bei 4,2 K, Bandenlagen nach [35]
2) Bande wurde nicht beobachtet, Energie nach [47]
3) Schulter
4) Schwache Schulter
5) Von Wasserbande überlagert

Tabelle 11: Cu-F-Abstände, Ligandenfeldübergänge und Angular-Overlap-Parameter einiger Fluorocuprat(II)-Komplexe

Verbindung	Cu-F-Abstände [pm]	Lit.	ϱ [pm]	φ	Energien der Ligandenfeldübergänge [cm^{-1}] I	II	III	Lit.	K_σ 10^{-6} [cm^{-1}]	$K_{\pi_\parallel}$ 10^{-6} [cm^{-1}]	$K_{\pi_\perp}$ 10^{-6} [cm^{-1}]
K_2CuF_4	2 x 186 2 x 195 2 x 228	diese Arbeit	45	108° 252°	8200[1]	9300[1]	12000[1]	35	0,76	1,02	1,20
	4 x 192 2 x 222	24	35	120° 240°					0,95	1,55	1,91
CuF_2	4 x 193 2 x 227	48	39	0°	7500[2]	8800[2]	11400[2]	8, 47	0,82	1,21	1,42
$KCuF_3$	2 x 189 2 x 196 2 x 225	28	38	110° 250°	7800[1]	9100[1]	11800[1]	50	0,83	1,22	1,42
Na_2CuF_4	2 x 190 2 x 192 2 x 237	49	53	2°	9000[3]	9600[2]	12200[2]	8, 47	0,80	1,05	1,33
Ba_2CuF_6	2 x 185 2 x 193,5 2 x 232,5	31	53	128° 232°	9800[1]	10000[1]	(12000) 13300[1]	40	0,82	1,10	1,42

[1] Messung bei 4,2 K [2] Messung bei Raumtemperatur [3] geschätzter Wert

5. EPR - spektroskopische Untersuchungen

5.1. Der Jahn - Teller - Effekt des Cu^{2+} - Ions, spektroskopische g - Werte und magnetische Strukturen

Ein Ligandenfeld regulärer oktaedrischer Symmetrie spaltet den ^2D - Grundzustand des freien Cu^{2+} - Ions in einen energieniedrigeren zweifach entarteten ^2E_g - Term und einen energiehöheren dreifach entarteten $^2T_{2g}$ - Term auf. Nach dem Jahn-Teller-Theorem [1] ist ein entarteter Grundzustand wie der ^2E_g - Zustand des Cu^{2+} - Ions im oktaedrischen Ligandenfeld instabil gegenüber kleinen Verschiebungen der Liganden, die zu einer Symmetrieerniedrigung und Aufhebung der Entartung führen. In einem CuL_6 - Oktaeder wird eine derartige Symmetrieerniedrigung durch Schwingungen der Rasse E_g hervorgerufen, deren Komponenten Q_θ und Q_ε in Polarkoordinaten wie folgt ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} Q_\theta &= \varrho \cdot \cos\varphi \\ Q_\varepsilon &= \varrho \cdot \sin\varphi \end{aligned} \qquad (14)$$

Darin stellt ϱ die radiale Komponente der Schwingung, φ ihre Orientierung im Raum dar. Die Schwingungskomponente Q_θ transformiert sich wie die Funktion d_z2 und führt zu einer Verzerrung des Oktaeders in z-Richtung, Q_ε transformiert sich wie $d_{x^2-y^2}$ und ruft eine orthorhombische Verzerrung hervor, die die Kernlagen der Liganden auf der z-Achse unverändert läßt (siehe Abbildung 14). Die Ankopplung dieser Schwingungen an das elektronische System wird durch den Operator V(q,Q) beschrieben, der sich für kleine

Auslenkungen der Liganden aus der totalsymmetrischen Konfiguration als Reihenentwicklung formulieren läßt:

$$V(q,Q) = V_o(q,Q) + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial Q_i}\right)_{Q_o} \cdot Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial Q_i \partial Q_j}\right)_{Q_o} \cdot Q_i Q_j \cdots \qquad (15)$$

Der erste Term dieser Reihenentwicklung stellt den Einfluß des statischen Ligandenfeldes auf die Elektronen des Zentralions dar, die Glieder 1. und höherer Ordnung sind auf Grund der geringen Auslenkung Störglieder und bilden die Jahn-Teller-Entwicklung, die Elektronen- und Kernbewegung miteinander koppelt. Die Schrödingergleichung des Systems

$$\mathcal{H}\,\psi(q,Q) = E\,\psi(q,Q) \qquad (16)$$

enthält den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_K + V(q,Q) \qquad (17)$$

mit den Größen

$\mathcal{H}_e$ Operator der Energie des freien Ions in Abhängigkeit von den elektronischen Koordinaten q

$\mathcal{H}_K$ Operator der Gesamtenergie der Kerne in Abhängigkeit von den Kernkoordinaten Q

Nimmt man an, daß die Elektronenbewegung der Kernbewegung stets unmeßbar schnell folgt, so läßt sich mit dem Separationsansatz nach Born und Oppenheimer [51]

$$\psi(q,Q) = \varphi(q) \cdot \phi(Q) \qquad (18)$$

ein Hamiltonoperator $\mathcal{H}'$ formulieren, der die elektronischen Koordinaten q als Variable und die Kern-

koordinaten Q als Parameter enthält:

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H} - T_K = \mathcal{H}_e + V_K + V(q,Q) \tag{19}$$

mit

$$V_K = \frac{1}{2} M \omega^2 \sum_i Q_i^2 \tag{20}$$

T_K = kinetische Energie der Kerne

M = Masse der Kerne

Faßt man den Operator $\mathcal{H}_e$ mit dem 0. Glied der Reihenentwicklung von V(q,Q) (Gl.15) zu einem Operator $\mathcal{H}_o$, der die Energie des ungestörten oktaedrischen Problems beschreibt, zusammen, so gilt

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_o + V_K + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial Q_i}\right)_{Q_o} \cdot Q_i + \ldots \tag{21}$$

Man erhält so die Energie des Systems ohne Berücksichtigung von $\phi(Q)$ der Gl.(18) - einer statischen Behandlung des Jahn-Teller-Problems entsprechend.
Berücksichtigt man zunächst nur das erste, lineare Glied der Jahn-Teller-Kopplung (Gl.15), so erhält man mit den Schwingungskomponenten Q_θ und Q_ε (Gl.14) den Störoperator [52]

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} M \omega^2 (Q_\theta^2 + Q_\varepsilon^2) + q_\theta \cdot Q_\theta + q_\varepsilon \cdot Q_\varepsilon \tag{22}$$

und die Störmatrix

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2} M \omega^2 \varrho^2 - V\varrho \cdot \cos\varphi & V\varrho \cdot \sin\varphi \\ V\varrho \cdot \sin\varphi & \frac{1}{2} M \omega^2 \varrho^2 + V\varrho \cdot \cos\varphi \end{vmatrix} \tag{23}$$

Die Größen q_θ und q_ε entsprechen im Falle des d^9-konfigurierten Cu^{2+}-Ions den elektronischen d_{z^2}- bzw. $d_{x^2-y^2}$-Funktionen, der Parameter V beschreibt die Stärke der

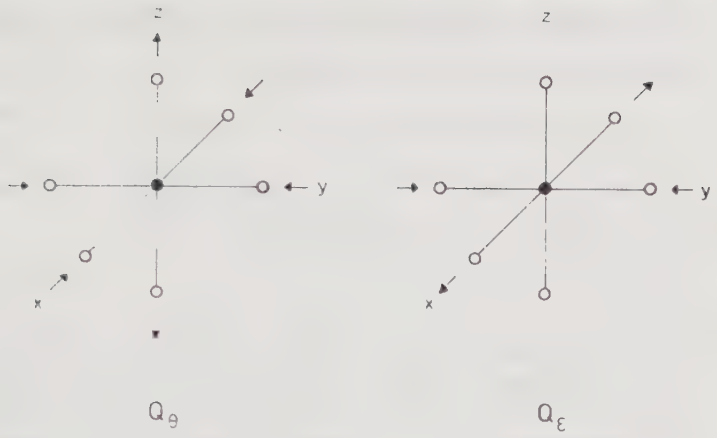


Abbildung 14: Die Komponenten Q_ϑ und Q_ε der E_g-Normalschwingung in der Punktgruppe O_h

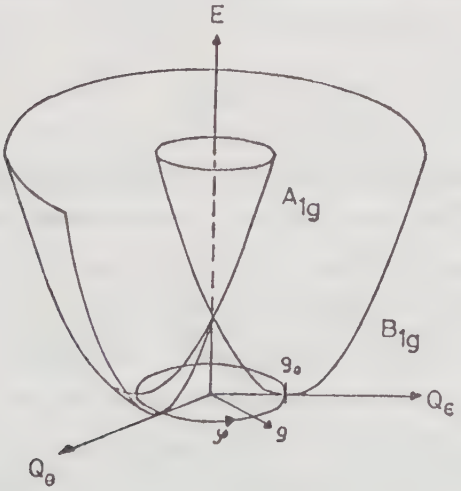


Abbildung 15: Darstellung der Potentialflächen des linearen Jahn-Teller-Problems (E, Q_ϑ, Q_ε-Darstellung)

Kopplung zwischen Kern- und Elektronenbewegung. Die elektronischen Eigenfunktionen, die das lineare Störproblem diagonalisieren, lauten

$$\begin{aligned} \psi_+ &= d_{z^2} \sin\varphi/2 + d_{x^2-y^2} \cos\varphi/2 \\ \psi_- &= d_{x^2-y^2} \cos\varphi/2 - d_{z^2} \sin\varphi/2 \end{aligned} \tag{24}$$

und liefern die Energieeigenwerte

$$E_\pm = E_o + \frac{1}{2} M\omega^2 \varrho^2 \pm V\varrho \tag{25}$$

Ist (wie im Falle des Cu^{2+}-Ions) $V > 0$, so ist E_- der Grundzustand und ψ_+ die zugehörige Eigenfunktion. Die Extremwertrechnung bezüglich des radialen Parameters ϱ liefert

$$\varrho_{min} = \frac{V}{M\omega^2} \tag{26}$$

und eine Energieabsenkung des Grundzustandes E_- gegenüber dem Ausgangszustand E_o um

$$\Delta E = \frac{V^2}{2M\omega^2} = E_{JT} \quad , \tag{27}$$

die als Jahn-Teller-Stabilisierungsenergie bezeichnet wird. In einer räumlichen Darstellung der Potentialflächen ("mexikanischer Hut") bezüglich Q_θ, Q_ε und E (Abb.15) ergibt sich damit an der Stelle $\varrho = \varrho_{min}$ ein kreisförmiges Minimum, der Abstand zwischen oberer und unterer Potentialfläche beträgt an dieser Stelle $4\,E_{JT}$. Die Potentialflächen sind rotationssymmetrisch bezüglich der Energieachse E, d. h. die Energien $E_\pm$ sind unabhängig vom Winkel φ und die Jahn-Teller-Verzerrung der Oktaeder besitzt keine Vorzugsrichtung.

Berücksichtigt man in der Störungs-

rechnung auch nichtlineare Kopplungsterme der Gl.(15), so wird (unter Vernachlässigung aller Glieder, die nur eine Gesamtverschiebung verursachen) die Störmatrix (23) erweitert zu

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}M\omega^2\varrho^2 - V\varrho\cos\varphi - V_3\varrho^3\cos 3\varphi & V\varrho\sin\varphi \\ V\varrho\sin\varphi & \frac{1}{2}M\omega^2\varrho^2 + V\varrho\cos - V_3\varrho^3\cos 3\varphi \end{vmatrix} \quad (28)$$

Damit wird die untere Potentialfläche des "mexikanischen Hutes" so verändert, daß die minimale Energie an der Stelle $\varrho = \varrho_{min} = \frac{V}{M\omega^2}$ mit $\frac{1}{2}M\omega^2$, $V >> V_3$ und $\frac{1}{2}M\omega^2$, V, $V_3 > 0$ den Wert

$$\begin{aligned} E_\varrho &= -\frac{V^2}{2M\omega^2}\left(1 + \frac{2V\cdot V_3}{M^2\omega^4}\cos 3\varphi\right) \\ &= -E_{JT}\left(1 + \frac{|\beta|}{E_{JT}}\cos 3\varphi\right) \end{aligned} \quad (29)$$

$$|\beta| \simeq 2\left|\frac{V_3}{V}\right| \varrho^2_{min}\cdot E_{JT} \quad (30)$$

annimmt und von dem Winkel φ abhängig wird. Die durch die Eigenfunktion ψ_+ (Gl.24) beschriebene Potentialfläche erhält so eine Struktur mit drei gleichberechtigten Minima

$$E_\varrho^{min} = -E_{JT}\left(1 + |\beta|\right) \quad \text{für } \varphi = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ \quad (31)$$

sowie drei Sattelpunkte der Energie

$$E_\varrho^{max} = -E_{JT}\left(1 - |\beta|\right) \quad \text{für } \varphi = 60^\circ, 180^\circ, 300^\circ \quad (32)$$

und einer Energieschwelle von $2|\beta|$ zwischen diesen (vgl. Abb. 16). Die Lage der Minima bei $\varphi = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$ entspricht einer Weitung eines CuL_6-Oktaeders in

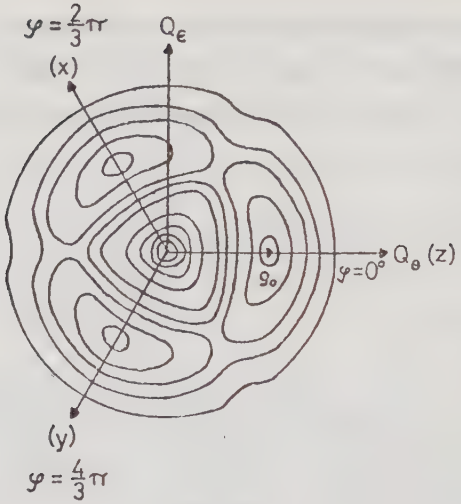


Abbildung 16: Höhenschnittliniendiagramm der unteren Potentialfläche des "mexikanischen Hutes" (Einschluß von Gliedern höherer Ordnung der Jahn-Teller-Entwicklung)

z-, x- oder y-Richtung. Die die untere Potentialfläche beschreibende Eigenfunktion ψ_+ (Gl.24) läßt sich mit der Winkelkoordinate φ in folgenden Zusammenhang bringen:

$$\psi_+ = 2\left\{\cos\left(\frac{\varphi}{2} + 30^\circ\right) x^2 + \cos\left(\frac{\varphi}{2} + 150^\circ\right) y^2 + \cos\left(\frac{\varphi}{2} + 270^\circ\right) z^2\right\} \qquad (33)$$

Unter Einbeziehung von Störgliedern bis zur dritten Ordnung errechnen sich mit Hilfe dieser Funktion über den Zeeman-Operator die anisotropen spektroskopischen g-Werte [53]

$$g_x = g_o + 4Au_x - 2Bu_y^2 - 2Cu_z^2 - (A+B-C)u_xu_y - (A-B+C)u_xu_z - (A-B-C)u_yu_z \quad (34a)$$

$$g_y = g_o + 4Bu_y - 2Cu_z^2 - 2Au_x^2 - (B+C-A)u_yu_z - (B-C+A)u_yu_x - (B-C-A)u_zu_x \quad (34b)$$

$$g_z = g_o + 4Cu_z - 2Au_x^2 - 2Bu_y^2 - (C+A-B)u_zu_x - (C-A+B)u_zu_y - (C-A-B)u_xu_y \quad (34c)$$

Darin sind A, B und C winkelabhängige Parameter, die den Zusammenhang zu Gleichung (33) herstellen

$$A = 1 - \cos(\varphi + 60^o)$$
$$B = 1 - \cos(\varphi + 300^o) \quad (35a,b,c)$$
$$C = 1 - \cos(\varphi + 180^o) ,$$

u_x , u_y und u_z spektroskopische Größen, die mit dem Spin-Bahn-Kopplungsparameter λ_o und den Liganden-feldübergängen Δ_i (Abb.11 S. 48) verknüpft sind

$$u_i = \frac{k_i^2 \lambda_o}{\Delta_i} \quad (36)$$

k_i = Kovalenzparameter [54]

$\lambda_o = 830\ cm^{-1}$

und $g_o = 2{,}002_3$

Für tetragonal geweitete Einzeloktaeder ($\varphi = 0^o$, 120^o, 240^o) erhält man demnach die g-Werte

$$g_\parallel = g_o + 8\,u_\parallel - 3\,u_\perp^2 - 4\,u_\parallel u_\perp \quad (37a)$$

$$g_\perp = g_o + 2\,u_\perp - 4\,u_\parallel^2 \quad (37b)$$

$$u_\parallel, u_\perp = \frac{k^2_{\parallel,\perp} \cdot \lambda_o}{\Delta_{II,III}} , \quad (37c)$$

für tetragonal gestauchte Einzeloktaeder ($\varphi = 60^{\circ}$, 180°, 300°) die g'-Werte

$$g'_{\parallel} = g_o - 3\,u'^{2}_{\perp} \qquad (38a)$$

$$g'_{\perp} = g_o + 6\,u'_{\perp} - 6\,u'^{2}_{\perp} \qquad (38b)$$

$$u'_{\perp} = \frac{k'^{2}\cdot\lambda_o}{\Delta'_{II}} \qquad \text{(vgl. Abb.11).} \qquad (38c)$$

Die Unterscheidung geweiteter und gestauchter ungekoppelter CuL_6-Oktaeder ist anhand der spektroskopischen g-Werte somit leicht möglich, da nur für tetragonal gestauchte Oktaeder g-Werte $\leq$ 2,00 beobachtet werden können. Der Beweis dieses theoretischen Befundes wurde in der Mischkristallreihe $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xF_6$ erbracht [40].

Innerhalb eines Kristallgitters können auf Grund kooperativer Effekte tetragonal oder orthorhombisch geweitete CuL_6-Oktaeder in ferrodistortiver oder antiferrodistortiver Anordnung vorliegen (Abbildung 17). Die ferrodistortive Ordnung ändert die in Gleichung (34) bzw. (37) beschriebenen g-Werte nicht. Die antiferrodistortive Ordnung geweiteter CuL_6-Oktaeder (Kopplung der Untergitter mit $\varphi = 120^{\circ}$ und 240°, Abbildung 18) kann auf Grund starker Austauschwechselwirkungen dazu führen, daß nicht mehr die g-Werte der Einzeloktaeder, sondern die g-Werte der Elementarzelle beobachtet werden ("exchange narrowing"), nämlich [20, 68]

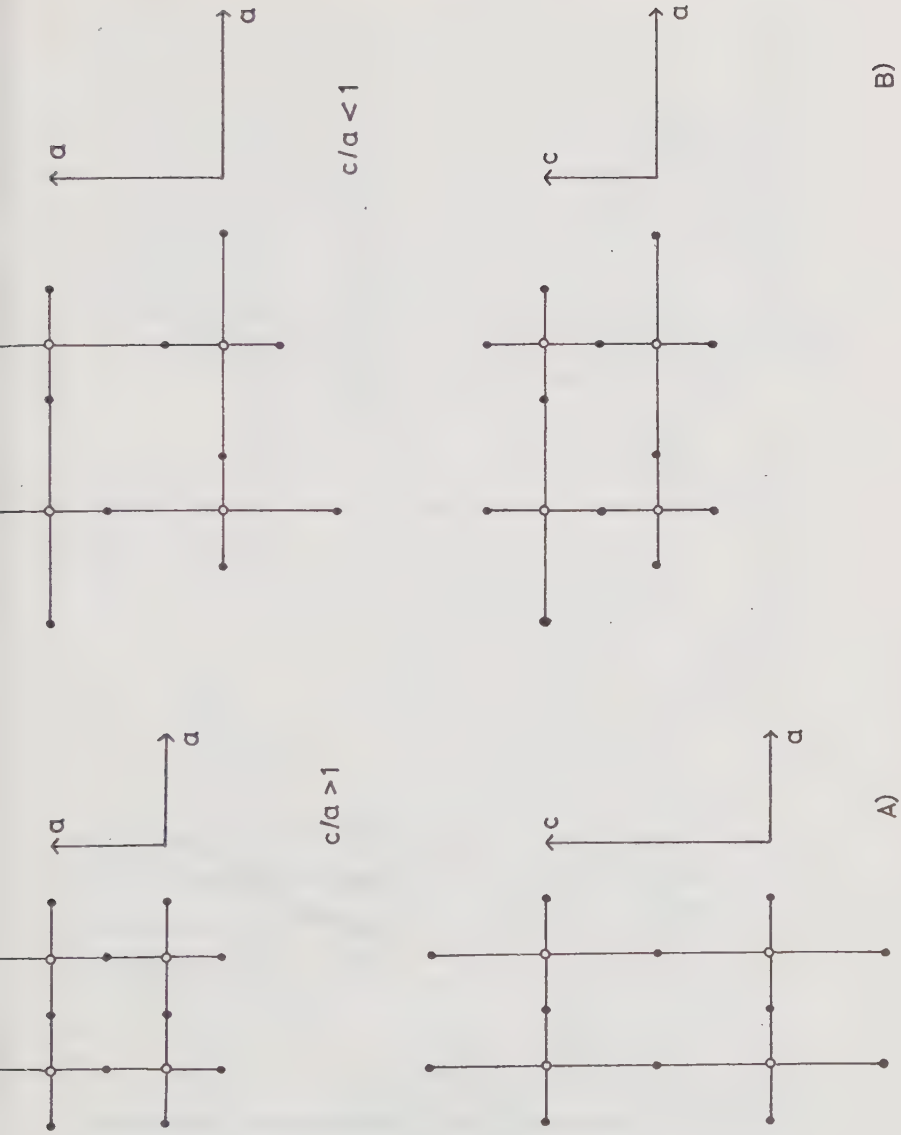


Abbildung 17: Ferrodistortive (A) und antiferrodistortive (B) Ordnung tetragonal geweiteter eckenverknüpfter Oktaeder

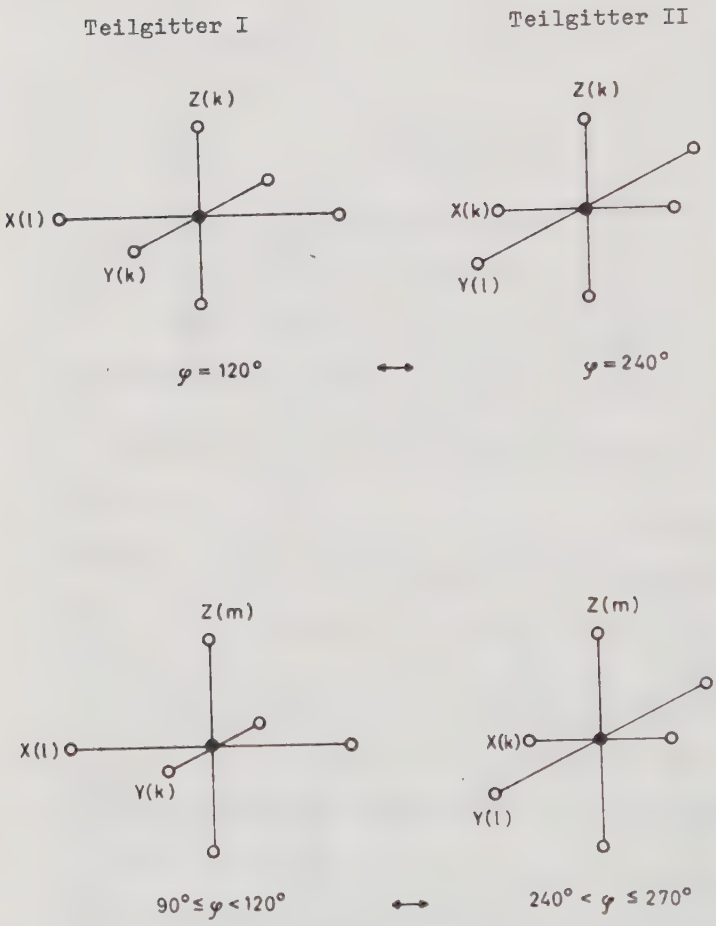


Abbildung 18: Symmetrie antiferrodistortiv gekoppelter Einzeloktaeder bei tetragonaler Weitung (oben) und mit orthorhombischer Komponente (unten); l = langer, m = mittlerer, k = kurzer Zentralatom-Ligand-Abstand.

$$g^{ex}(\parallel a) = \sin^2\gamma\, g_{x_I(y_I)} + \cos^2\gamma\, g_{x_{II}(y_{II})} \qquad (39a)$$

$$g^{ex}(\parallel b) = \cos^2\gamma\, g_{x_I(y_I)} + \sin^2\gamma\, g_{x_{II}(y_{II})} \qquad (39b)$$

$$g^{ex}(\parallel c) = g_z \qquad (39c)$$

wenn der Winkel zwischen den langen Achsen orthorhombisch verzerrter Oktaeder als 2γ definiert ist (vgl. Abb. 19). Für $2\gamma = 90^\circ$ sind daher die g-Werte

$$g^{ex}_{\perp c} = \frac{1}{2}\left[g_{x_I(y_I)} + g_{x_{II}(y_{II})}\right]$$

$$= g_o + 2Au_\parallel + 2Bu_\perp - Au_\parallel^2 - (B + 2C)u_\perp^2 - (A + B - C)u_\parallel u_\perp \qquad (40a)$$

$$g^{ex}_{\parallel c} = g_z$$

$$= g_o + 4Cu_\perp - 2Au_\parallel^2 - (C + 3B - A)u_\perp^2 - 2(C - B)u_\parallel u_\perp \qquad (40b)$$

mit $u_{x_I(y_I)} \equiv u_\parallel = \dfrac{k_\parallel^2 \lambda_o}{\Delta_{II}}$

$$u_{x_{II}(y_{II})} \simeq u_z \equiv u_\perp = \frac{k_\perp^2 \lambda_o}{\Delta_{III}} \qquad (40c)$$

zu erwarten. Diese Veränderung der g-Werte auf Grund starker Austauschwechselwirkungen tritt jedoch nicht in allen antiferrodistortiv geordneten Verbindungen auf [55].

Abbildung 19: Definition des Winkels 2γ zwischen den langen Achsen antiferrodistortiv geordneter geweiteter Oktaeder.

Ist der angulare Parameter φ der Verzerrung tetragonal geweiteter Oktaeder nicht in einem Minimum der unteren Potentialfläche der Jahn-Teller-Kopplung festgelegt, sondern erfolgt ein schneller Wechsel der Vorzugsrichtung über alle drei Minima (dynamischer Jahn-Teller-Effekt), so registriert die EPR-Spektroskopie im zeitlichen Mittel unverzerrte Oktaeder mit dem g-Wert

$$g_{iso} = \frac{1}{3}(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) \qquad (41)$$

Wird kT kleiner als die Energieschwelle $2|\beta|$ zwischen den gleichberechtigten Minima, so läßt sich eine der geweiteten Konfigurationen "einfrieren" und es treten anisotrope EPR-Signale entsprechend den Gleichungen (34), (37), (39) auf.

An zahlreichen Verbindungen mit Jahn-Teller-instabilen d^4- und d^9-Kationen (Cr^{2+}, Mn^{3+}, Cu^{2+}) wurde ein enger Zusammenhang zwischen der kooperativen Ordnung verzerrter Oktaeder und der magnetischen Struktur dieser Verbindungen beobachtet [25,36,56,57,58], der durch Anwendung einfacher Superaustauschmodelle auch theoretisch belegt werden kann. Dies soll im Folgenden am Beispiel der Verbindungen $KCuF_3$ und K_2CuF_4 erläutert werden.

Im $KCuF_3$ liegen, entsprechend der Perowskit-Grundstruktur (vgl. S. 26) dreidimensional eckenverknüpfte geweitete Oktaeder in antiferrodistortiver Ordnung vor [28]. Daraus resultiert in der (001)-Ebene ($\perp$ c) eine Wechselwirkung zwischen halbbesetzten $d_{x^2-y^2}$ - Orbitalen und vollbesetzten d_{z^2} - Orbitalen, in

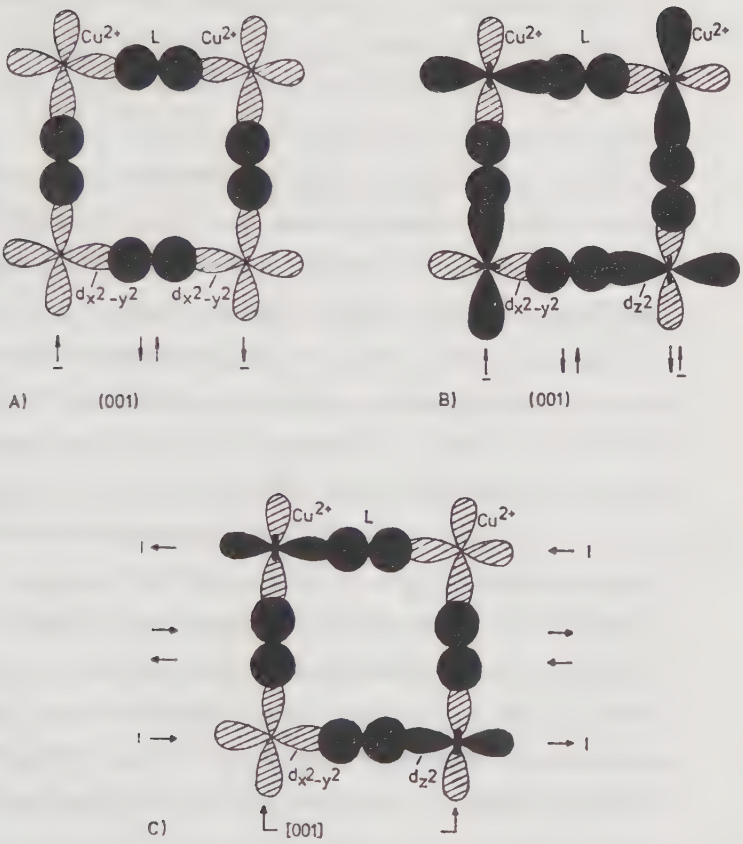


Abbildung 20: Magnetische Wechselwirkungen in Komplexen mit geweiteten $Cu^{II}L_6$-Oktaedern

A) Planarer Antiferromagnetismus in der (001)-Ebene bei ferrodistortiver Ordnung

B) Planarer Ferromagnetismus in der (001)-Ebene bei antiferrodistortiver Ordnung (K_2CuF_4)

C) Linearer Antiferromagnetismus in der [001]-Richtung bei antiferrodistortiver Ordnung ($KCuF_3$)

[001] -Richtung ($\parallel c$) dagegen eine Wechselwirkung zwischen halbbesetzten $d_{x^2-y^2}$ - Orbitalen. Durch Polarisierung der Elektronen des gemeinsamen Liganden tritt so in [001] eine antiparallele Einstellung der Spins benachbarter $d_{x^2-y^2}$ - Orbitale und damit linearer Antiferromagnetismus auf (vgl. Abb. 20). Die in der Ebene $\perp c$ zusätzlich resultierende ferromagnetische Wechselwirkung (Abb.20) ist um den Faktor 10^{-3} kleiner. Im K_2CuF_4 ist die mögliche Kopplung der antiferrodistortiv geordneten geweiteten CuF_6-Oktaeder in [001] -Richtung durch zwischengelagerte KF-Schichten unterbrochen (vgl.Abb.3,5). Daher wird in dieser Verbindung nur die Wechselwirkung zwischen halbbesetzten $d_{x^2-y^2}$ - und vollbesetzten d_{z^2} - Orbitalen in der (001)-Ebene über gemeinsame Liganden wirksam, die zu planarem Ferromagnetismus führt. Khomskii und Kugel [36] sagten auf Grund der beobachteten magnetischen Eigenschaften des K_2CuF_4 die antiferrodistortive Ordnung geweiteter Oktaeder in dieser Verbindung voraus, die später durch EPR-spektroskopische und kristallographische Untersuchungen bestätigt wurde [24,35] . Auch die Verbindungen Rb_2CuF_4 und Cs_2CuF_4 zeigen planaren Ferromagnetismus. [25,26] In allen genannten Verbindungen tritt die magnetische Ordnung erst bei wesentlich niedrigeren Temperaturen auf als die statische kooperative Jahn-Teller-Ordnung.

5.2. EPR-Spektren und magnetische Strukturen der Pyridin-N-oxid-Komplexe

5.2.1. Literaturübersicht

Die Pyridin-N-oxid-Komplexe $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$ mit X^- = BF_4^-, ClO_4^- sowie ihre Mischkristalle mit den entsprechenden Zinkverbindungen wurden bereits mehrfach EPR-spektroskopisch untersucht. Die entsprechenden Literaturdaten sind in Tabelle 12 zusammengefaßt. Danach zeigen die stöchiometrischen Kupferkomplexe im gesamten Temperaturbereich von 4,2 bis 300 K nahezu isotrope EPR-Signale, die bei tiefen Temperaturen lediglich eine verringerte Linienbreite aufweisen.
Die Spektren der Mischkristalle $Cu:Zn(C_5H_5NO)_6X_2$ mit 0,1 - 2%igem Kupfergehalt weisen dagegen bei Raumtemperatur und/oder tiefen Temperaturen anisotrope g-Werte auf. So beobachteten Wood et al. [59] in Einkristallen des Perchlorats mit 2% Kupfer bei Raumtemperatur gleichzeitig ein isotropes ($g \simeq 2{,}18$) und drei anisotrope Signale. Die anisotropen Resonanzen waren an der dreizähligen Kristallachse orientiert und zeigten bei Temperaturerniedrigung bis 4,2 K keine wesentlichen Veränderungen. Sie wurden statisch verzerrten Oktaedern zugeschrieben, die in x-, y- und z-Richtung geweitet vorlagen. Die Intensität des isotropen Signals nahm im Vergleich zu den drei anisotropen Resonanzlinien mit wachsendem Kupfergehalt der Kristalle zu. Bei Temperaturerniedrigung verschwand die isotrope Linie und wurde bei etwa 50 K durch drei weitere anisotrope Signale ersetzt. Diese Beobachtung wurde als

Übergang zwischen dynamisch und statisch verzerrten CuL_6-Oktaedern interpretiert. Genauere Untersuchungen [60] führten dazu, die temperaturunabhängigen anisotropen Signale CuL_6-Oktaedern zuzuschreiben, die Lösungsmittelmoleküle als Liganden enthielten und lediglich das temperaturabhängige Teilspektrum den reinen Pyridin-N-oxid-Komplexen zuzuordnen. Demnach sollten in den Mischkristallen bei Raumtemperatur dynamisch verzerrte $Cu(C_5H_5NO)_6$-Oktaeder vorliegen, die bei etwa 50 K in eine statische Verzerrung übergehen, wobei innerhalb des Gitterverbandes alle drei möglichen Verzerrungsrichtungen statistisch verteilt auftreten.

O'Connor et al. [16] beobachteten an Mischkristallen $Cu:Zn(C_5H_5NO)_6X_2$ mit $X^- = BF_4^-$, ClO_4^- und 0,1 bis 1% Kupfer bei Raumtemperatur drei anisotrope Signale, die sie als Resonanzen der drei möglichen Auslenkungen dynamisch geweiteter Oktaeder interpretieren, da die charakteristische Meßdauer der EPR-Spektroskopie kleiner ist als die Schwingungsfrequenz der dynamischen Jahn-Teller-Verzerrung. Ein derartiger Effekt wurde jedoch bislang an keiner anderen Verbindung mit dynamisch verzerrten CuL_6-Oktaedern beobachtet. Es ist anzunehmen, daß die beobachteten EPR-Signale durch Kupferkomplexe, die neben Pyridin-N-oxid auch Lösungsmittelmoleküle enthielten, hervorgerufen wurden.

Die magnetischen Eigenschaften der stöchiometrischen Komplexe $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$ mit $X^- = BF_4^-$, ClO_4^- wurden von Algra et al. [61] im Bereich $0,05 < T < 20$ K unter-

sucht. In beiden Verbindungen liegen ferromagnetische Untergitter vor, die antiparallel miteinander gekoppelt sind. Daraus resultiert im Fluoroboratkomplex bei $T \lesssim 1{,}4$ K planarer Antiferromagnetismus, im Perchloratkomplex bei $T \lesssim 1$ K linearer Antiferromagnetismus. In beiden Verbindungen werden darüber hinaus bei T_c = 0,62 K (BF_4^-) bzw. 0,14 K (ClO_4^-) magnetische Wechselwirkungen beobachtet, die dem Übergang zur magnetisch dreidimensionalen Struktur (long-range order) zuzuschreiben sind. Bemerkenswerter Weise ist das Austauschintegral $J/k = -1{,}10 \pm 0{,}02$ K innerhalb der Ebenen des Fluoroboratkomplexes nahezu genauso groß wie das Austauschintegral $J/k = -1{,}02 \pm 0{,}02$ K innerhalb der Ketten des Perchloratkomplexes. Daraus ist zu folgern, daß die Superaustauschbrücken, die zu diesen magnetischen Wechselwirkungen führen, in beiden Komplexen sehr ähnlich sein müssen, da die Größe J/k extrem empfindlich auf Veränderungen der interatomaren Abstände reagiert.
Die Verbindung $Cu(C_5H_5NO)_6(ClO_4)_2$ zeigt bei 45 - 50 K eine Unstetigkeit im Curie-Weiss-Verhalten [60], die im Zusammenhang mit einem Übergang von dynamisch zu statisch Jahn-Teller-verzerrten CuL_6-Oktaedern stehen könnte.
Im Rahmen der EPR-spektroskopischen Untersuchungen der Pyridin-N-oxid-Komplexe sind auch die strukturellen und EPR-spektroskopischen Beobachtungen an den Äthylendiamin-Komplex $Cu(en)_3SO_4$ (en = $H_2\underline{N}-CH_2-CH_2-\underline{N}H_2$) von Interesse. In dieser Verbindung, die bei Raumtemperatur in der trigonalen Raumgruppe $P\bar{3}1c - D_{3d}^2$ (Nr.163) [15],[62] kristallisiert, besetzen die oktaedrisch

koordinierten Cu^{2+}-Ionen Lagen der Punktsymmetrie D_3. Daher sind die CuL_6-Oktaeder in diesem Komplex bei Raumtemperatur dynamisch verzerrt und liefern nahezu isotrope EPR-Signale mit $g(\parallel C_3) = 2{,}13_6$ und $g(\perp C_3) = 2{,}11_9$ [50,63]. Unterhalb einer Temperatur von 180 K treten drei anisotrope EPR-Signale mit den Extremwerten $g_1 = 2{,}05_3$ und $g_2 = 2{,}16_6$ auf [50,63], die durch die trigonale Kristallachse korreliert sind. Die Einkristallstrukturbestimmung weist bei Raumtemperatur nahezu reguläre Kupferoktaeder mit sechs gleichen Cu-N-Abständen und einer geringen trigonalen Verzerrung aus. Bei 120 K liegt eine trikline Elementarzelle vor, die durch drei äquivalent besetzte Domänen gekennzeichnet ist. Jede Domäne enthält tetragonal geweitete Oktaeder in antiferrodistortiver Ordnung, die Anordnung der Domänen zueinander führt dazu, daß innerhalb der Elementarzelle die langen Oktaederachsen in den drei Raumrichtungen statistisch verteilt vorliegen. Die Dreidomänenstruktur ist optisch und kristallographisch nicht erkennbar und vollständig reversibel.

Tabelle 12: EPR-spektroskopische Literaturdaten der stöchiometrischen Verbindungen $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$ und der Mischkristalle $Cu:Zn(C_5H_5NO)_6X_2$

a) Stöchiometrische Verbindungen

X^-	$g(\parallel, \perp C_3)$	Bemerkungen	Lit.
ClO_4^-	$2{,}16_6$; $2{,}18_5$	Einkristall; 4,2 - 300 K	61
	$2{,}16_8$; $2{,}19_2$	Einkristall; 4,2 - 300 K ähnliches Signal für $X^- = BF_4^-$	59

b) Mischkristalle

X^-	g_x, g_y, g_z	Bemerkungen	Lit.
ClO_4^-	$2{,}07_1$; $2{,}35_7$	Pulver; 300 K	61
	$2{,}09_2$; $2{,}09_9$; $2{,}39_2$	Einkristall 2% Cu; 4 - 500 K, oberhalb von 50 K zusätzlich isotropes Signal mit $g \approx 2{,}18$	59
	$2{,}08_0$; $2{,}18_3$; $2{,}36_7$	Einkristall 0,1 - 1% Cu 300 K	16
BF_4^-	$2{,}06_9$; $2{,}33_2$	Pulver; 300 K	61
	$2{,}09_4$; $2{,}20_2$; $2{,}38_4$	Einkristall 0,1 - 1% Cu 300 K	16

5.2.2. EPR-spektroskopische Pulveruntersuchungen der Pyridin-N-oxid-Komplexe

Durch Mörsern kristalliner Substanz gewonnene Pulverproben von Verbindungen $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$ mit $X^- = BF_4^-$, ClO_4^-, ClO_3^- und PF_6^- wurden EPR-spektroskopisch bei Temperaturen von 295, ≈100, 77 und 4,2 K untersucht. Der entsprechende Nitratkomplex konnte als Pulver nicht vermessen werden, da er sich beim Mörsern zersetzte (vgl. S. 6 und Tab. 1). Die erhaltenen Pulverspektren sind in den Abbildungen 21, 22, 23 dargestellt, die daraus ermittelten spektroskopischen Parameter sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.
Bei Raumtemperatur liefern alle Verbindungen ein isotropes EPR-Signal, das bei Abkühlung auf ≈100 K eine leichte Aufspaltung zeigt, die durch die trigonale Symmetrie der Elementarzelle und eine Winkelabhängigkeit der Linienbreiten hervorgerufen wird (vgl. Abb. 21). Eine Temperaturerniedrigung auf 77 K verändert die g-Werte des Perchlorat- und Chloratkomplexes nur unwesentlich, der Fluoroboratkomplex zeigt dagegen bei dieser Temperatur ein vollständig verändertes Spektrum. Es treten darin Resonanzlinien mit

$$g_a > g_b \simeq g_c > 2{,}00$$

auf, die nach Lage und Intensitätsverhältnissen tetragonal geweiteten, ferrodistortiv geordneten Oktaedern zugeordnet werden können. Die beobachteten g-Werte entsprechen dabei größenordnungsmäßig den in Mischkristallen $Cu:Zn(C_5H_5NO)_6(BF_4)_2$ gefundenen Parametern (vgl. Tab.12). Die kooperativen g-Werte entsprechen

Abbildung 21: EPR-Pulverspektren der Pyridin-N-oxid-Komplexe bei 295 und 100 K

bei ferrodistortiver Ordnung den molekularen g-Faktoren, so daß die Auswertung nach Gleichung 37a,b mit

$$g_a = g_{\parallel} = 2{,}37_5 \quad \text{und} \quad g_b \simeq g_c = g_{\perp} = 2{,}07_7$$

erfolgte. Unter Berücksichtigung der Ligandenfeldenergien (Tab.9 S. 53) ergeben sich daraus nach Gleichung (37c) die k-Faktoren

$$k_{\parallel} = 0{,}77_5 \qquad k_{\perp} = 0{,}81_0 \ ,$$

die im Bereich der üblicherweise für Cu-O-Bindungen ermittelten Werte liegen [54] . Die geringen Aufspaltung des $g_{\perp}$-Signals wird wahrscheinlich durch die überlagerte trigonale Kristallsymmetrie oder auch durch eine schwache orthorhombische Komponente der tetragonalen Weitung ($\varphi \sim 1^{\circ}$) hervorgerufen. Die aus dem Tieftemperaturspektrum entnommenen g-Werte liefern nach Gleichung (41)

$$g_{iso} = \frac{1}{3}\,(g_{\parallel} + 2g_{\perp}) = 2{,}17_5$$

in befriedigender Übereinstimmung mit dem bei Raumtemperatur ermittelten Wert. Die EPR-spektroskopische Pulveruntersuchung der Verbindung $Cu(C_5H_5NO)_6(BF_4)_2$ führt demnach zu dem Ergebnis, daß in diesem Komplex bei etwa 90 K der Übergang zwischen dynamisch verzerrten und tetragonal geweiteten CuL_6-Oktaedern erfolgt, die in der Tieftemperaturphase in ferrodistortiver Ordnung vorliegen.

In den Pulverspektren des Perchlorat- und Chloratkomplexes treten bei Abkühlung von 77 K auf 4,2 K ebenfalls starke Veränderungen auf. Die bei 4,2 K beobachteten g-Werte

$$g_a \approx g_b > g_c > 2{,}00$$

sind nach Lage und Intensität charakteristisch für ge-

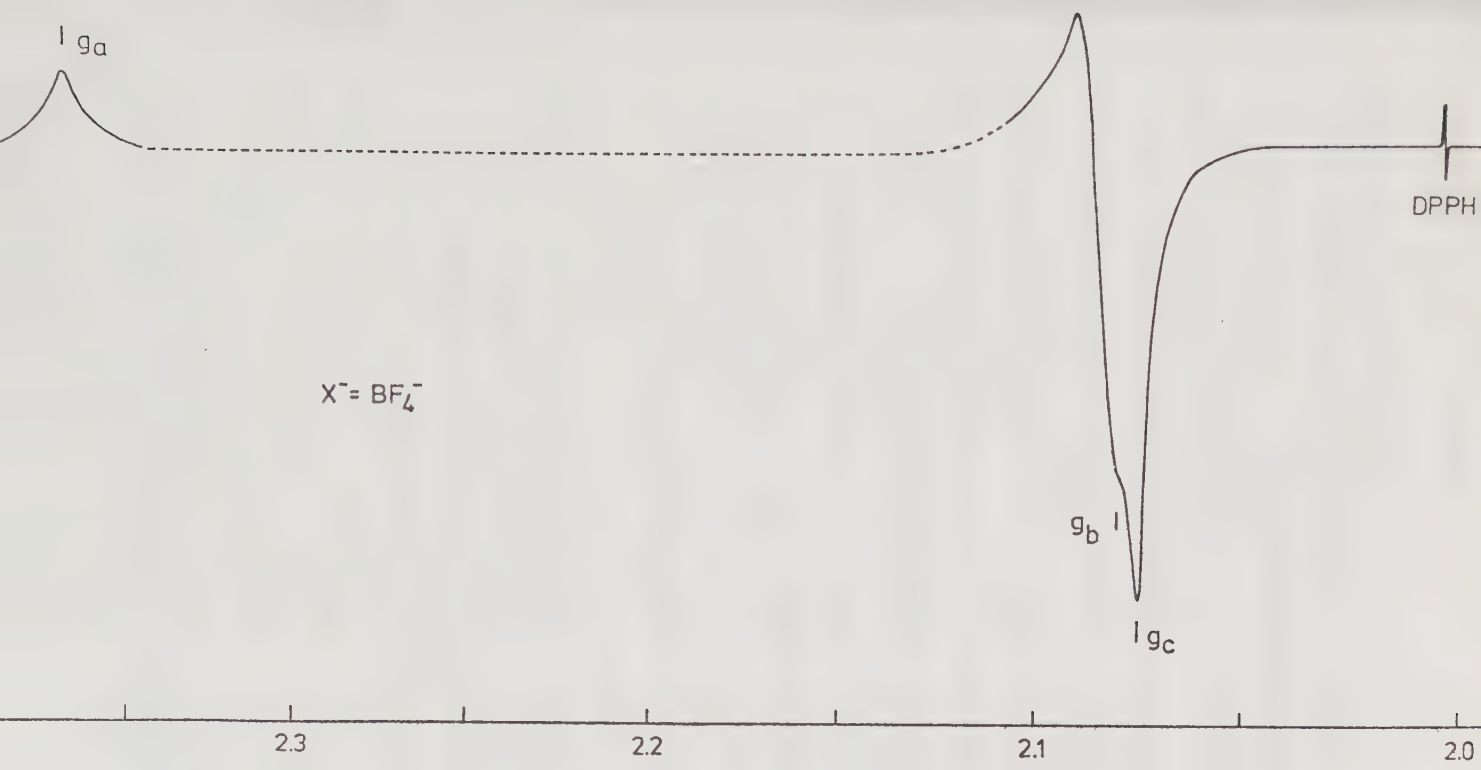


Abbildung 22: EPR-Pulverspektrum der Verbindung $Cu(C_5H_5NO)_6(BF_4)_2$ bei 77 K

weitete CuL_6-Oktaeder in antiferrodistortiver Ordnung und sind nach Gleichung (34),(39) auszuwerten. Die Aufspaltung des Signals $g_{\perp}^{ex} \simeq g_a \simeq g_b$ scheint in diesen Komplexen größer zu sein als im Fluoroboratkomplex. Dieser Aufspaltung liegt ein orthorhombischer g-Tensor, hervorgerufen durch $2\gamma \neq 90^{o}$ und / oder eine trigonale Komponente, zugrunde. Unabhängig davon können die Einzeloktaeder tetragonal oder orthorhombisch verzerrt vorliegen. Ein derartiger orthorhombischer g-Tensor wird bei antiferrodistortiver Ordnung häufig beobachtet. Nimmt man an, daß in diesen Verbindungen orthorhombisch verzerrte Einzeloktaeder so angeordnet sind, daß innerhalb einer Ebene lange und kurze Cu-O-Abstände gekoppelt sind, in der dazu senkrechten Richtung nur mittlere Abstände auftreten und die Oktaeder in x-Richtung (Teilgitter I) bzw. y-Richtung (Teilgitter II) geweitet vorliegen (vgl.Abb.18), so gilt

$$g_{\parallel}^{ex} = g_c = g_z = 2{,}08_3$$

Der Winkel φ im "mexikanischen Hut" (Gl.29, Abb.16) läßt sich aus g_z errechnen, wenn man die aus den Spektren des Fluoroboratkomplexes ermittelten k-Faktoren zur Berechnung der Werte

$$u_{x(I)} = u_{y(II)} \equiv u_{\parallel} = \frac{k_{\parallel}^2 \cdot \lambda_o}{\Delta_{II}}$$

$$u_{y(I)} = u_{x(II)} \simeq u_{z(I,II)} \equiv u_{\perp} = \frac{k_{\perp}^2 \cdot \lambda_o}{\Delta_{III}}$$

einsetzt. Eine andere Möglichkeit zur Auswertung der Spektren stellt die Verwendung der Gleichung (37) dar,

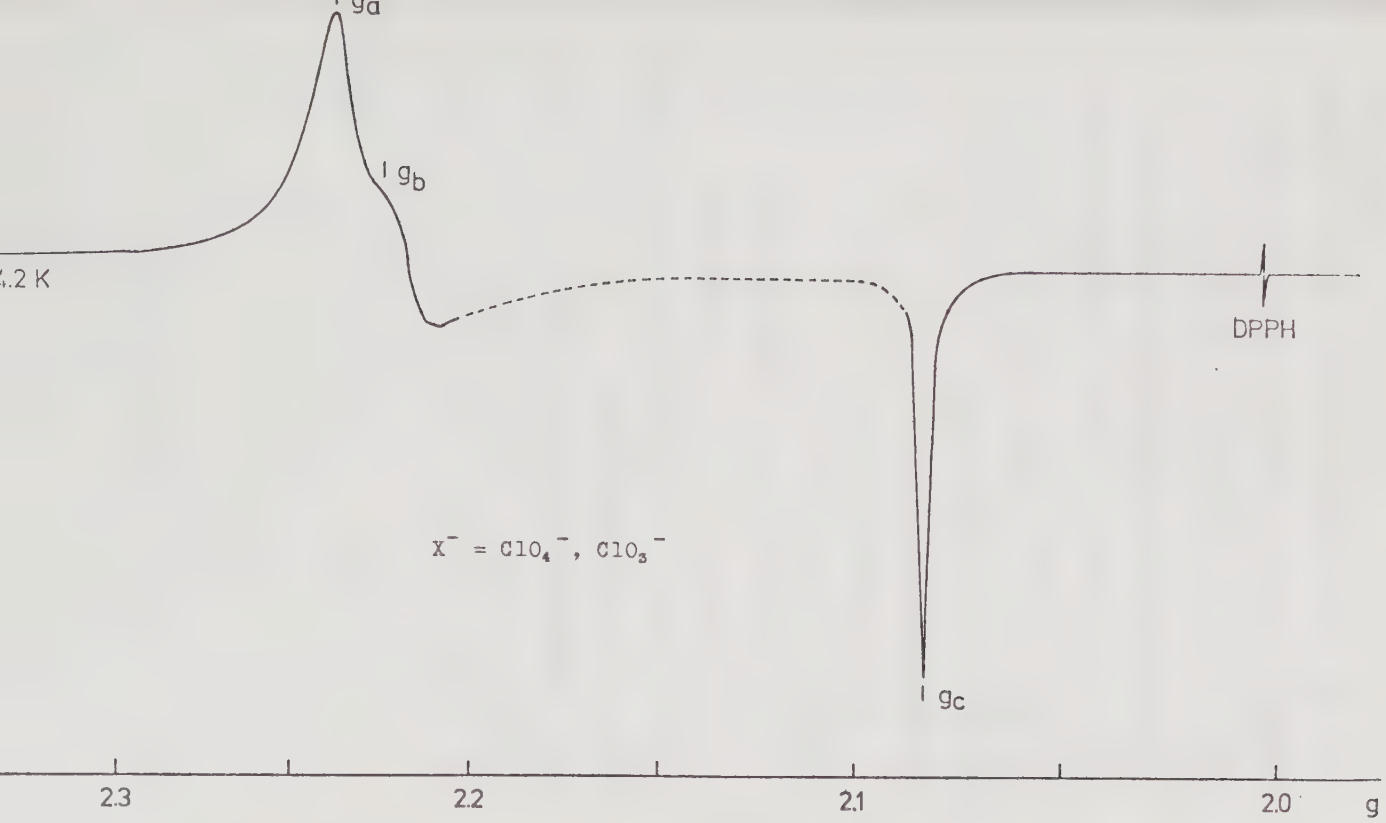


Abbildung 23: EPR-Pulverspektrum der Verbindungen $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$ bei 4,2 K; $X^- = ClO_4^-, ClO_3^-$

die unter Vernachlässigung der orthorhombischen Komponente der Einzeloktaeder die Berechnung der k-Faktoren ermöglicht. Die nach diesen alternativen Verfahren ermittelten molekularen g-Werte g_x, g_y und g_z sind in Tabelle 13 aufgeführt. Das Einsetzen dieser Werte in die Gleichung (39) liefert für die Komplexe mit X^- = ClO_4^-, ClO_3^- und NO_3^- (g-Werte aus Einkristallmessung) Winkel 2γ zwischen 91° und 94°, die einer sehr geringen Abweichung der antiferrodistortiven Ordnung vom Idealwert $2\gamma = 90°$ entsprechen.

Die Berechnung der Werte

$$g_{iso} = \frac{1}{3}(g_x + g_y + g_z)$$

ergibt für die Komplexe mit

$X^- = ClO_4^-$: $g_{iso} = 2{,}17_4$ bzw. $2{,}17_6$

$X^- = ClO_3^-$: $g_{iso} = 2{,}17_9$ bzw. $2{,}17_8$

in befriedigender Übereinstimmung mit den bei Raumtemperatur beobachteten Spektren.

Die EPR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung $Cu(C_5H_5NO)_6(PF_6)_2$ bei Temperaturen unterhalb 100 K ist derzeit noch nicht abgeschlossen.

Tabelle 13: EPR-Spektroskopische Parameter der Verbindungen $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$
P = Pulvermesseung, EK = Einkristalluntersuchung

X^-		T[K]	spektroskopische g-Werte					molekulare g-Werte			$u_\parallel$	$u_\perp$	$k_\parallel$	$k_\perp$
			$g_\parallel C_3$	$g_\perp C_3$	g_a	g_b [1]	g_c	$g_{x(y)}$	$g_{y(x)}$	g_z				
	P	295	$g_{iso}=2,18_4$											
	EK		$2,17_3$	$2,18_9$										
BF_4^-	P	100	$2,16_8$	$2,19_0$										
	EK		$2,17_0$	$2,19_0$										
	P	77,			$2,37_5$	$2,07_9$	$2,07_5$	$g_\perp = 2,07_7$		$2,37_5$	$0,04_8$	$0,04_1$	$0,77_5$	$0,81_0$
	EK	4,2												
	P	295	$g_{iso}=2,18_5$											
	EK		$2,17_4$	$2,18_9$										
ClO_4^-	P	77	$2,16_8$	$2,18_7$										
	EK		$2,17_1$	$2,18_9$				$2,38_1$	$2,07_3$	$2,08_3$	$0,04_9$	$0,04_2$	$0,77_5$ [2]	$0,81_0$ [2]
								$\varphi=117,243°$, $\gamma=45,4°$						
	P	4,2			$2,23_5$	$2,22_5$	$2,08_3$	$2,36_8$	$2,08_3$		$0,04_7$	$0,04_5$	$0,76_0$	$0,84_0$
	EK							$\varphi=120,240°$ [2], $\gamma=45,9°$						

Tabelle 13 Fortsetzung

X^-		T[K]	spektroskopische g-Werte $g_{\parallel C_3}$	$g_{\perp C_3}$	g_a	g_b [1]	g_c	molekulare g-Werte $g_{x(y)}$	$g_{y(x)}$	g_z	$u_\parallel$	$u_\perp$	$k_\parallel$	$k_\perp$
	P	295	$g_{iso}=2{,}18_5$											
ClO_3^-	P	77	$2{,}16_9$	$2{,}18_6$				$2{,}37_3$	$2{,}06_6$	$2{,}08_0$	$0{,}04_8$	$0{,}04_2$	$0{,}77_5$ [2]	$0{,}81_0$ [2]
	P	4,2			$2{,}23_3$	$2{,}22_3$	$2{,}08_0$	$\varphi=115{,}225°$, $\gamma=46{,}6°$						
								$2{,}36_7$	$2{,}08_0$		$0{,}04_7$	$0{,}04_3$	$0{,}76_5$	$0{,}82_0$
								$\varphi=120{,}240°$ [2], $\gamma=46{,}0°$						
	EK	295	$2{,}17_2$	$2{,}18_9$										
NO_3^-	EK	77	$2{,}17_0$	$2{,}18_7$				$2{,}37_2$	$2{,}06_4$	$2{,}08_2$	$0{,}04_8$	$0{,}04_2$	$0{,}77_5$ [2]	$0{,}81_0$ [2]
	EK	4,2			$2{,}23_6$	$2{,}22_6$	$2{,}08_2$	$\varphi=115{,}225°$; $\gamma=47{,}4°$						
								$2{,}37_1$	$2{,}08_2$		$0{,}04_8$	$0{,}04_4$	$0{,}77_0$	$0{,}83_0$
								$\varphi=120{,}240°$ [2], $\gamma=46{,}0°$						
	P	295	$g_{iso}=2{,}18_2$											
PF_6^-	P	100	$2{,}17_6$	$2{,}18_3$										

[1] Ablesung schwierig, Wert daher ungenau [2] Zur Berechnung der übrigen Parameter gewählte Größe

5.2.3. EPR-spektroskopische Einkristalluntersuchungen

An Einkristallen der Verbindungen $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$ mit $X^- = BF_4^-$, ClO_4^- und NO_3^- wurden EPR-spektroskopische Untersuchungen im Temperaturbereich von 300 bis 4,2 K durchgeführt. Die Kristalle wurden zu diesem Zweck durch Drehkristall- bzw. Präzessions-Aufnahmen röntgenographisch untersucht, um die Lage der dreizähligen Achse zu ermitteln. Dabei ergab sich, daß die nahezu würfelförmige Gestalt der Kristalle ein makroskopisches Abbild der Elementarzelle darstellt und die dreizählige Achse als längste Raumdiagonale auftritt (vgl. Abb. 2). Zur EPR-spektroskopischen Untersuchung wurden die Kristalle im Hohlleiter auf einen LiF-Kristall mit planparallelen Flächen aufgelegt, wobei die Auflagefläche des LiF-Kristalls der Ebene entsprach, in der das Magnetfeld anschließend gedreht wurde. Die Justierung im Hohlleiter konnte aus apparativen Gründen nur visuell vorgenommen werden, wobei die Kristalle der Pyridin-N-oxid-Komplexe entweder mit der Fläche $(001)_{rh} = (0\bar{1}1)_{hex}$ oder der Kante $[001]_{rh} = [\bar{1}21]_{hex}$ auf den LiF-Kristall aufgelegt wurden. Die Auflage auf einer Kristallfläche bot genügend Halt, so daß diese Justierung als einigermaßen genau angesehen werden kann. Sie entspricht einer Drehung des Magnetfeldes in der Ebene, die aus zwei Achsen der rhomboedrischen Elementarzelle gebildet wird und die in etwa mit der durch zwei Achsen der CuL_6-Oktaeder aufgespannten Ebene identisch sein sollte, da diese Achsen

nur geringfügig von den Kanten der Elementarzelle abweichen (Abb.2). Die Auflage auf die Kristallkante $[001]_{rh}$ entspricht einer Drehung des Magnetfeldes in der Ebene, die die dreizählige Kristallachse enthält. Diese Justierung führte auf Grund der labilen Lage des Kristalls zu Verkippungen. Aus dem gleichen Grund war auch eine Messung in der Ebene $\perp C_3$ nicht möglich, da der Kristall zu diesem Zweck auf eine Ecke hätte gestellt werden müssen, eine Justierung, die keinerlei Halt bietet und unter den gegebenen apparativen Bedingungen nicht erreichbar war. Die aus diesen EPR-Messungen ermittelten Abhängigkeiten der g-Werte vom Winkel des äußeren Magnetfeldes sind in den Abbildungen 24 und 26 dargestellt.

Bei Raumtemperatur zeigen die EPR-Signale aller drei Verbindungen nur eine geringfügige Winkelabhängigkeit bei konstanter Linienbreite ($\approx$ 70 Oe). Abkühlung auf $\approx$100 K (BF_4^-) bzw. 77 K (ClO_4^-, NO_3^-) ändert die g-Werte nur unwesentlich. Es wird jedoch eine starke Winkelabhängigkeit der Linienbreite beobachtet. Die geringsten Halbwertsbreiten der Signale ($\approx$ 70 Oe) traten bei den Extremwerten des g-Tensors $\parallel / \perp C_3$ auf. Dieser Effekt zeigt sich auch deutlich in den Pulverspektren, in denen bei diesen Temperaturen eine Aufspaltung des EPR-Signals beobachtet wird (vgl.Abb.21). Weitere Temperaturerniedrigung führt, wie im Fall der Pulvermessungen, zur vollständigen Veränderung der EPR-Spektren:

Die Tieftemperaturmessung (77 K) an Einkristallen der

Verbindung $Cu(C_5H_5NO)_6(BF_4)_2$ liefert die in Abbildung 24 dargestellten Winkelabhängigkeiten der g-Werte. Die bei diesen Untersuchungen erreichten Extremwerte entsprechen den g-Werten der Pulverproben dieses Komplexes und bestätigen die ferrodistortive Ordnung geweiteter Oktaeder ($\varphi = 0^\circ$ im"mexikanischen Hut", Abb. 16, 17). In allen untersuchten Kristallen dieser Verbindung trat jedoch mit dem Übergang von der "dynamischen" Hochtemperaturphase zur "statischen" Tieftemperaturphase eine Dreidomänenstruktur auf. Abbildung 25 zeigt ein charakteristisches EPR-Spektrum der Tieftemperaturphase. Die abgebildete Aufspaltung des Signals einer Domäne wurde in allen untersuchten Kristallen beobachtet, trat in allen Fällen nur in einer Domäne auf und verschwand beim Erreichen der Extremwerte des g-Tensors. Die Auflage des Kristalls auf die Fläche (001) liefert für zwei Domänen einen winkelabhängigen Wechsel zwischen $g_a = g_x$ und $g_c = g_z$ der Pulverproben, während die dritte Domäne nur eine geringe Winkelabhängigkeit zeigt, die angenähert einem Wechsel von $g_a = g_x$ zu $g_b = g_y$ entspricht. (a, b, c = Elementarzellenachsen der pseudokubischen Zelle; x, y, z = molekulare Achsen jeder Domäne). Diese Beobachtung führt zu der qualitativen Überlegung, daß die Lage der drei Domänen zueinander und zu den Kristallachsen der Anordnung der CuL_6-Oktaeder in der Hochtemperaturphase (295 K) entspricht, wenn man annimmt, daß jede Domäne durch eine ferrodistortive Ordnung geweiteter CuO_6-Oktaeder (lange z-Achsen in a-,b- bzw. c-Richtung) charakterisiert ist.

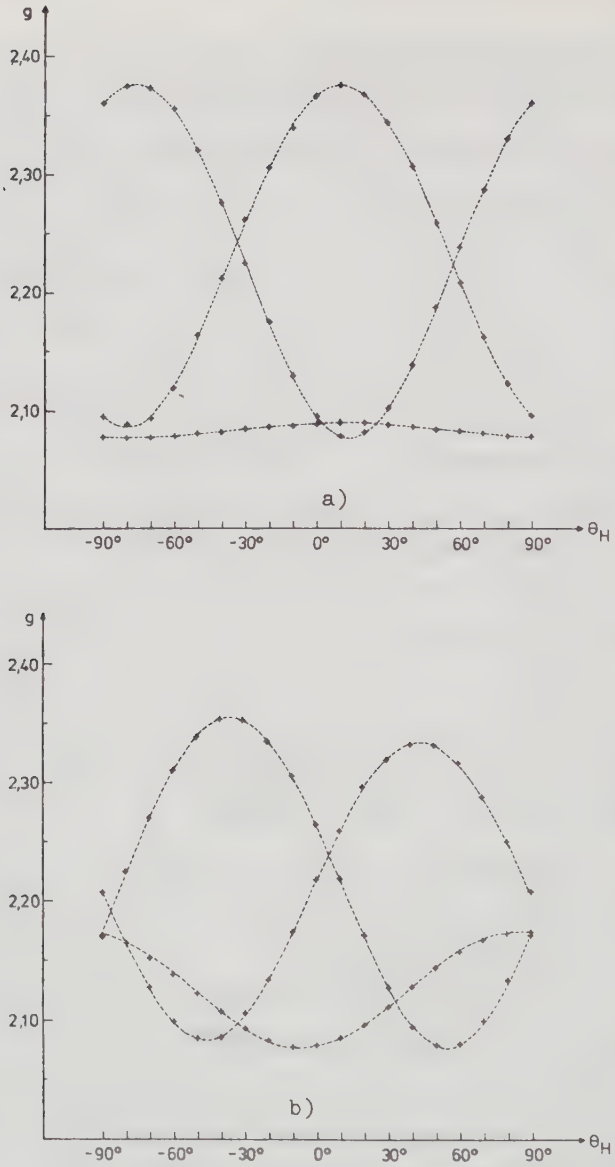


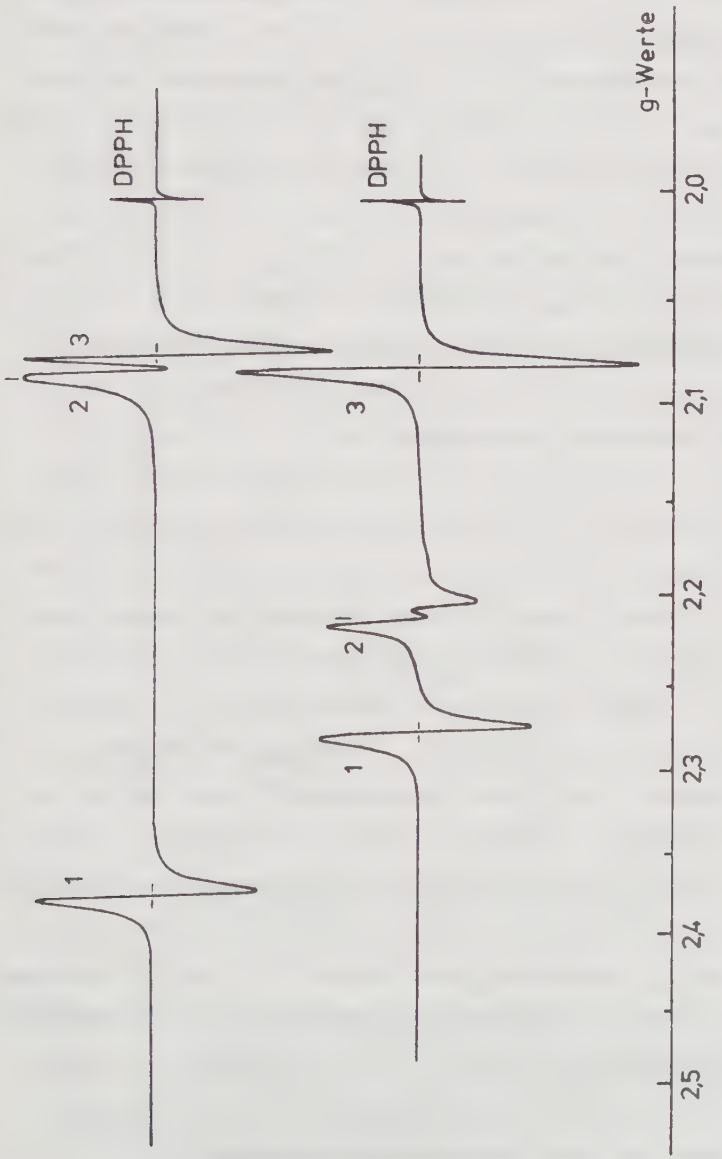
Abbildung 24: Winkelabhängigkeit der g-Werte der drei Domänen der Verbindung $Cu(C_5H_5NO)_6(BF_4)_2$

a) Drehung des Magnetfeldes in der (001)-Ebene

b) Drehung des Magnetfeldes in der (110)-Ebene

(Alle Messungen bei 77 K)

Abb. 25: Einkristall-EPR-Spektren der Verbindung $Cu(C_5H_5NO)_6(BF_4)_2$; die abgebildeten Spektren entsprechen den Winkeln -80° bzw. -40° der Abbildung 24a.



Die Tieftemperaturuntersuchungen (4,2 K) an Einkristallen der Verbindungen $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$ mit $X^- = ClO_4^-$, NO_3^- liefern die in Abbildung 26 dargestellten Winkelabhängigkeiten der g-Werte. Auch in diesen Komplexen tritt mit dem Übergang zur "statischen" Tieftemperaturphase eine Dreidomänenstruktur auf. Im Gegensatz zum Fluoroboratkomplex wird in den EPR-Spektren dieser Verbindungen die Aufspaltung des Signals einer einzelnen Domäne nicht beobachtet (Abb.27). Die in den Tieftemperaturmessungen ermittelten Extremwerte der g-Faktoren entsprechen in Übereinstimmung mit den Pulverdaten antiferrodistortiv geordneten, geweiteten CuL_6-Oktaedern in gekoppelten Untergittern mit $\varphi \simeq 120^\circ$ bzw. 240° (vgl. Abb. 17, 18). Bei Auflage eines Kristalls auf der Fläche (001) wird in zwei Domänen ein Wechsel zwischen den Werten $g_a \simeq g_b$ und g_c der Pulverproben beobachtet. Diese Werte entsprechen den austauschgekoppelten g-Parametern der Gleichung (39). Die ermittelte Winkelabhängigkeit entsteht durch die Drehung des Magnetfeldes aus der c-Richtung (molekulare z-Richtung, "mittlerer" Cu-L-Abstand) einer Domäne auf die Ebene, die lange und kurze Cu-L-Abstände enthält. Die dritte Domäne zeigt demgegenüber nur eine schwache Winkelabhängigkeit, die angenähert dem Wechsel von g_a nach g_b entspricht. Auch dieses Bild steht im Einklang mit der Hochtemperatur-Kristallstruktur, wenn man annimmt, daß die Flächen der Elementarzelle den Ebenen der einzelnen Domänen entsprechen, die alternierend lange und kurze Cu-L-Abstände enthalten.

Auf Grund der Tatsache, daß eine exakte Justierung der

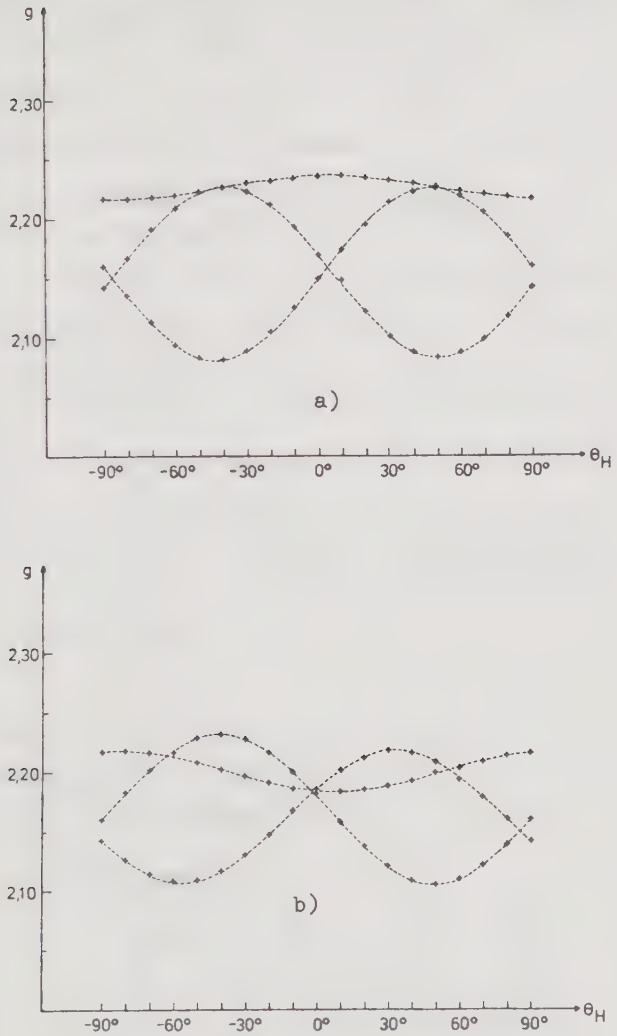


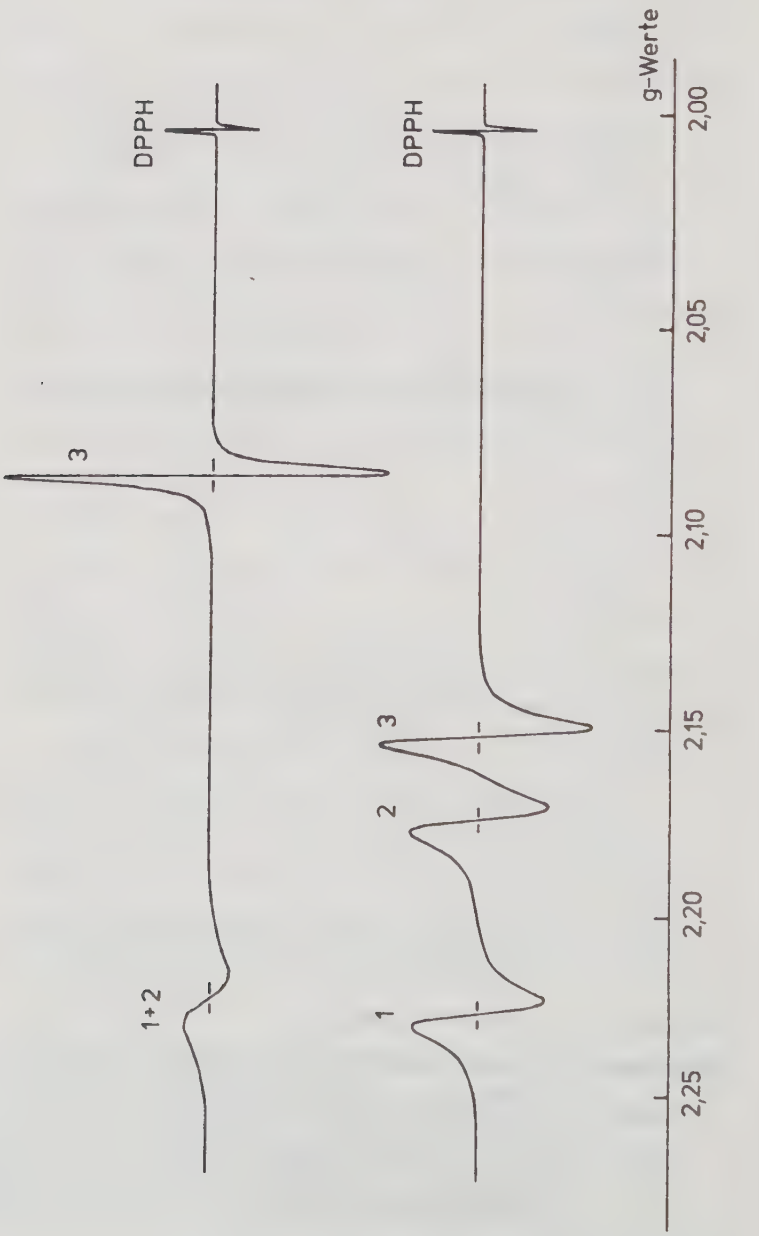
Abbildung 26: Winkelabhängigkeit der g-Werte der drei Domänen in Einkristallen der Verbindungen $Cu(C_5H_5NO)_6(ClO_4)_2$ und $Cu(C_5H_5NO)_6(NO_3)_2$

a) Drehung des Magnetfeldes in der (001)-Ebene

b) Drehung des Magnetfeldes in der (110)-Ebene

(Alle Messungen bei 4,2 K)

Abbildung 27: EPR-Einkristallspektren der Verbindungen $Cu(C_5H_5NO)_6(ClO_4)_2$ und $Cu(C_5H_5NO)_6(NO_3)_2$



Kristalle im Magnetfeld nicht möglich war und die Struktur unterhalb der Temperatur der Phasenumwandlung nicht bekannt ist, konnten keine genauen Aussagen über die Orientierung der drei Domänen zu den kristallographischen Achsen der Elementarzelle erhalten werden. Desweiteren konnte derselbe Kristall nicht in drei senkrecht zueinander stehenden Ebenen vermessen werden, da die Kristalle aus apparativen Gründen nach einer Tieftemperaturmessung an der Luft aufgetaut werden mußten und durch die am Hohlleiter kondensierende Luftfeuchtigkeit zersetzt wurden. Es ist jedoch möglich, aus den beobachteten winkelabhängigen g-Werten die Lage der drei Domänen zueinander mit einiger Genauigkeit zu bestimmen. Im Folgenden wird das hierbei angewandte Verfahren erläutert.*

Die Zeeman-Wechselwirkung zwischen dem effektiven Elektronenspin $\tilde{\mathbf{S}}$ und dem Magnetfeld $\mathbf{H}$ wird beschrieben durch den Hamiltonoperator

$$\mathcal{H} = \beta\,(\mathbf{H}\cdot\mathbf{g}\cdot\tilde{\mathbf{S}}) \qquad (42)$$

$$= \beta\,[H_x,H_y,H_z]\begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix}$$

$$= \beta\begin{Bmatrix} g_{xx}H_xS_x + g_{yy}H_yS_y + g_{zz}H_zS_z + \\ g_{xy}H_xS_y + g_{yx}H_yS_x + g_{yz}H_yS_z + \\ g_{zy}H_zS_y + g_{zx}H_zS_x + g_{xz}H_xS_z \end{Bmatrix}$$

* Herrn Dr. S. Kremer möchte ich an dieser Stelle für die Ausarbeitung der Rechenprogramme und zahlreiche Diskussionen danken.

Die Wechselwirkung zwischen dem Magnetfeld und dem Elektronenspin ist abhängig von der Größe und Richtung des Vektors $\mathbf{H} \cdot \mathbf{g}$. Stellt man die Richtung dieses Vektors durch den Einheitsvektor $\mathbf{h}'$ und seinen Betrag durch die Größe $H \cdot g_{eff}$ dar, dann gilt

$$\mathbf{h}' \cdot H \cdot g_{eff} = \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \qquad (43)$$

Die Zahl g_{eff} beschreibt dann das effektive magnetische Moment des Moleküls, wenn sein Spin entlang der Richtung h' quantisiert ist. Sind die Spinzustände $|\tilde{\alpha}\rangle$ und $|\tilde{\beta}\rangle$ eines Dublettzustandes mit $\tilde{S} = 1/2$ entlang h' quantisiert, so beträgt ihre Energie $\pm 1/2\, g_{eff}\, \beta\, H$ und die Energiedifferenz zwischen ihnen, die der Resonanzenergie im EPR-Experiment entspricht, ist:

$$\Delta E = h \cdot \nu = g_{eff} \cdot \beta \cdot H \quad . \qquad (44)$$

Aus Gleichung (43),(44) folgt

$$\begin{aligned} (\Delta E)^2 &= g_{eff}^2\, \beta^2\, H^2 \\ &= \beta^2\, (\mathbf{H} \cdot \mathbf{g})\, (\mathbf{g} \cdot \mathbf{H}) = \beta^2 \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{g}^2 \cdot \mathbf{H} \quad , \end{aligned} \qquad (45)$$

wobei (g^2) das Quadrat des g-Tensors darstellt.

Legt man in einen gegebenen Kristall die orthogonalen Achsen x, y, z, so wird jede Stellung des Magnetfeldes relativ zu diesen Kristallachsen beschrieben durch die Richtungscosinus l_x, l_y, l_z und die Komponenten des Magnetfeldes entlang der Achsen sind $H \cdot l_x$, $H \cdot l_y$, $H \cdot l_z$. Für den sich daraus experimentell ergebenden g-Wert gilt:

$$g_{eff}^2 = [l_x, l_y, l_z] \begin{bmatrix} g_{xx}^2 & g_{xy}^2 & g_{xz}^2 \\ g_{xy}^2 & g_{yy}^2 & g_{yz}^2 \\ g_{xz}^2 & g_{yz}^2 & g_{zz}^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_x \\ l_y \\ l_z \end{bmatrix} \qquad (46)$$

In fast allen Fällen können durch geeignete Wahl der Achsen x, y, z ("Hauptachsen") die Nichtdiagonalglieder der Gleichung (46) eliminiert werden, so daß für eine gegebene Magnetfeldrichtung mit den Richtungscosinus l_x, l_y, l_z der effektive g-Wert

$$g_{eff}^2 = l_x^2 (g_{xx}^P)^2 + l_y^2 (g_{yy}^P)^2 + l_z^2 (g_{zz}^P)^2 \quad (47)$$

experimentell bestimmt werden kann. Die g-Werte g_{xx}^P, g_{yy}^P und g_{zz}^P entlang dieser Hauptachsen entsprechen dann den Werten des diagonalisierten g-Tensors und können mit relativ großer Genauigkeit dem Pulverspektrum entnommen werden [64].

Zur Auswertung der Einkristall-EPR-Spektren der Pyridin-N-oxid-Komplexe wurden zunächst folgende Voraussetzungen als gegeben angesehen:

1.) Die experimentellen g-Werte der Pulverspektren stellen die g-Werte entlang der Hauptachsen der Domänen dar. Diese Voraussetzung ist grundsätzlich zulässig (siehe oben), doch mit einem Fehler behaftet, der sich aus der Ablesung der g-Werte im Pulverspektrum ergibt, wobei im vorliegenden Fall insbesondere g_b schlecht zu ermitteln war (vgl. Tab.13 und Abb.22,23).

2.) Die g-Werte entlang der Hauptachsen jeder der drei Domänen eines Kristalls sind untereinander gleich. Diese Annahme ergibt sich aus der Tatsache, daß im Pulverspektrum nur drei g-Werte beobachtet werden.

Zur Berechnung der Winkel zwischen den drei Domänen eines Kristalls wurde zunächst die Winkelabhängigkeit

des g-Tensors einer Domäne bei einer EPR-Messung betrachtet. Nimmt man an, daß diese Winkelabhängigkeit einer Drehung des Magnetfeldes z.B. in der y'z'-Ebene entspricht (x', y', z' = beliebig gewählte Koordinatenachsen in einer Domäne), so gilt für die beobachteten g_{eff} - Werte (vgl. Gl.46):

$$g_{eff}^2 = [0,\ \sin\theta,\ \cos\theta] \begin{bmatrix} g^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ \sin\theta \\ \cos\theta \end{bmatrix}$$

$$g_{eff}^2 = \sin^2\theta\, g_{y'y'}^2 + 2 \sin\theta \cos\theta\, g_{y'z'}^2 + \cos^2\theta\, g_{z'z'}^2 \qquad (48)$$

wenn θ der Winkel des g-Tensors zum Magnetfeld ist. Anstelle der y'z'-Ebene kann auch jede andere Ebene gewählt werden, da das Koordinatensystem nicht den Hauptachsen des g-Tensors entsprechen muß. Die Werte der Größen $g_{y'y'}^2$, $g_{y'z'}^2$ und $g_{z'z'}^2$ in Gleichung (48) können durch Minimierung der Funktion

$$\sum_{i=1}^{n} = \left[g_{eff}^2(\theta_i,\ exp) - g_{eff}^2(\theta_i,\ ber) \right]^2 \qquad (49)$$

näherungsweise ermittelt werden, wobei n die Zahl der Meßpunkte darstellt (für alle Messungen n=19). Die so berechneten Größen $g_{eff}(\theta_i,\ ber)$ hatten eine maximale Abweichung von 0,005 gegenüber den $g_{eff}(\theta_i,\ exp)$. Dieser Wert liegt durchaus im Rahmen der Unsicherheit bei der Auswertung der Spektren, da es insbesondere in Gebieten der Überschneidung mehrerer Signale schwierig ist, die g_{eff}-Werte der einzelnen Domänen festzustellen (vgl. Abb.24,25,26,27).

Die zur vollständigen Bestimmung des g-Tensors fehlenden Größen $g^2_{x'x'}$, $g^2_{x'y'}$ und $g^2_{x'z'}$ können unter Verwendung der aus den Pulvermessungen ermittelten Werte $(g_x)^2$, $(g_y)^2$ und $(g_z)^2$, die die Eigenwerte des g-Tensors darstellen, bestimmt werden. Die Auflösung der Determinanten

$$\begin{vmatrix} g^2_{x'x'} - g^2_i & g^2_{x'y'} & g^2_{x'z'} \\ & g^2_{y'y'} - g^2_i & g^2_{y'z'} \\ & & g^2_{z'z'} - g^2_i \end{vmatrix} = 0 \qquad i = x,y,z \tag{50}$$

liefert ein transzendentes Gleichungssystem

$$z_1 = a_1 g^2_{x'x'} + a_2 g^4_{x'y'} + a_3 g^4_{x'z'} + a_4 g^2_{x'y'} g^2_{x'z'}$$
$$z_2 = b_1 g^2_{x'x'} + b_2 g^4_{x'y'} + b_3 g^4_{x'z'} + b_4 g^2_{x'y'} g^2_{x'z'}$$
$$z_3 = c_1 g^2_{x'x'} + c_2 g^4_{x'y'} + c_3 g^4_{x'z'} + c_4 g^2_{x'y'} g^2_{x'z'} \; .$$

Darin stellen die Größen a_n, b_n, c_n und z_n (n = 1,2,3) bekannte Zahlen dar, die sich aus den nach Gleichung (48),(49) berechneten Werten $g^2_{y'y'}$, $g^2_{y'z'}$, $g^2_{z'z'}$ und den Werten g^2_i der Pulverspektren zusammensetzen. Die Größen $g^2_{x'x'}$, $g^2_{x'y'}$ und $g^2_{x'z'}$ dieses Gleichungssystems sind durch Iterationsverfahren zu ermitteln. Die Diagonalisierung des so bestimmten vollständigen (g^2) - Tensors einer Domäne

$$T \; (g^2) \; T^{-1} = (g^2_d) \tag{51}$$

T = Transformationsmatrix

und

$$(\sqrt{g^2_d}) = (g_d) \tag{52}$$

liefert die Haupt - g-Werte einer Domäne. Die Abweichung zwischen den so berechneten g^P - Werten und

Größen lag zumeist bei 0,002 , maximal bei 0,007.

Durch Umkehrung der Diagonalisierungstransformation (51)

$$T^{-1} \quad (g_d) \quad T \quad = \quad (g)_a$$

wurde der nichtdiagonale g-Tensor der Domäne ermittelt, der dem quadratischen g-Tensor der Gleichung (46) entspricht. Der Winkel ω zwischen den Domänen a und b ergibt sich aus

$$(g)_a \quad = \quad R(\theta, \varphi) \; (g)_b$$

$$R(\theta, \varphi) \quad = \quad \begin{pmatrix} \cos\theta & 0 & \sin\theta \\ \sin\theta\sin\varphi & \cos\varphi & \cos\theta\sin\varphi \\ \sin\theta\cos\varphi & -\sin\varphi & \cos\theta\cos\varphi \end{pmatrix} \qquad (53)$$

mit $\cos\omega = \cos\theta\cos\varphi$. Der Winkel zwischen den Achsen x´, y´, z´ der nichtdiagonalen g-Tensoren ist gleich dem Winkel zwischen den Haupt - g-Tensoren der Domänen. Die Auswertung lieferte für alle durchgeführten Messungen einen Winkel $\omega \simeq 90^{\circ}$ mit einer maximalen Abweichung von 3°.

Die EPR-spektroskopischen Einkristalluntersuchungen liefern jedoch keine Aussage über die molekularen g-Werte (vgl. Tab.13). Offen bleibt daher die Frage, ob der in den Pulverspektren beobachtete orthorhombische g-Tensor durch eine Abweichung des Winkels 2γ vom Idealwert 90° und / oder die Überlagerung der trigonalen Kristallsymmetrie hervorgerufen wird und die CuL_6-Einzeloktaeder tetragonal oder orthorhombisch verzerrt vorliegen.

5.3. EPR-spektroskopische Untersuchungen der fluoridischen Mischkristalle

Die Mischkristalle $A_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ (A = K, Rb; $1{,}00 \geq x \geq 0{,}01$) wurden als Pulver und Einkristalle im Temperaturbereich von 450 bis 4,2 K EPR-spektroskopisch untersucht. Die dabei ermittelten Parameter sind in den Tabellen 14, 15 und 16 zusammengefaßt. Die Mischkristallreihe $K_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ liefert auf Grund der vorgegebenen geringeren Schrittweite detailliertere Informationen über die Änderung der Bindungsverhältnisse der CuF_6-Oktaeder in Abhängigkeit von der Konzentration x. Die EPR-spektroskopischen Untersuchungsergebnisse dieser Mischkristallreihe sollen daher im Folgenden die Grundlage für die Diskussion und Interpretation bilden.

Die EPR-Spektren der Verbindungen $K_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ lassen sich ausgehend vom äußeren Erscheinungsbild und den beobachteten g-Werten in Abhängigkeit von x in drei Bereiche unterteilen:

1. $1{,}00 \geq x \geq 0{,}50$

   Die Spektren dieser Mischkristalle entsprechen dem EPR-Spektrum des reinen K_2CuF_4.

2. $0{,}10 \geq x \geq 0{,}01$

   In diesem Bereich liegen Spektren vor, die einen $g_{\parallel}$-Wert nahe 2,00 aufweisen.

3. $0{,}45 \geq x \geq 0{,}15$

   Die EPR-Spektren dieses Bereiches sind durch breite Linien bzw. die Überlagerung mehrerer Signale gekennzeichnet. Sie bilden auf Grund der

beiden erstgenannten Bereichen.

Im Folgenden soll jeder dieser Bereiche isoliert betrachtet werden.

Zur EPR-spektroskopischen Untersuchung mußten die Verbindungen mit höherer Kupferkonzentration diamagnetisch verdünnt werden. Die Verdünnung erfolgte durch Verreibung mit CaF_2, wobei für Tieftemperaturmessungen des K_2CuF_4 ein Mischungsverhältnis von 1 : 50 notwendig war. Dabei entstanden Hydrolyseprodukte, die in den EPR-Spektren ein Signal mit $g \approx 2{,}21$ hervorrufen (vgl. Abb. 28)

5.3.1. EPR-Spektren der Mischkristalle mit $1{,}00 \geq x \geq 0{,}49$ (Bereich A)

Die Pulver-EPR-Spektren der Mischkristalle $K_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ mit $1{,}00 \geq x \geq 0{,}49$ weisen bei 295 und 100 K zwei Resonanzlinien auf mit $g \approx 2{,}29$ und $\approx 2{,}09$. Von diesen ist das Signal mit $g \approx 2{,}29$ intensitätsstärker und besitzt die geringere Halbwertsbreite (Abb. 28). Einkristalluntersuchungen des K_2CuF_4 ergeben, daß der höhere g-Wert senkrecht zur kristallographischen c-Achse, der niedrigere g-Wert parallel zu dieser Achse auftritt.

Im K_2CuF_4 liegen orthorhombisch verzerrte geweitete CuF_6-Oktaeder in antiferrodistortiver Ord-

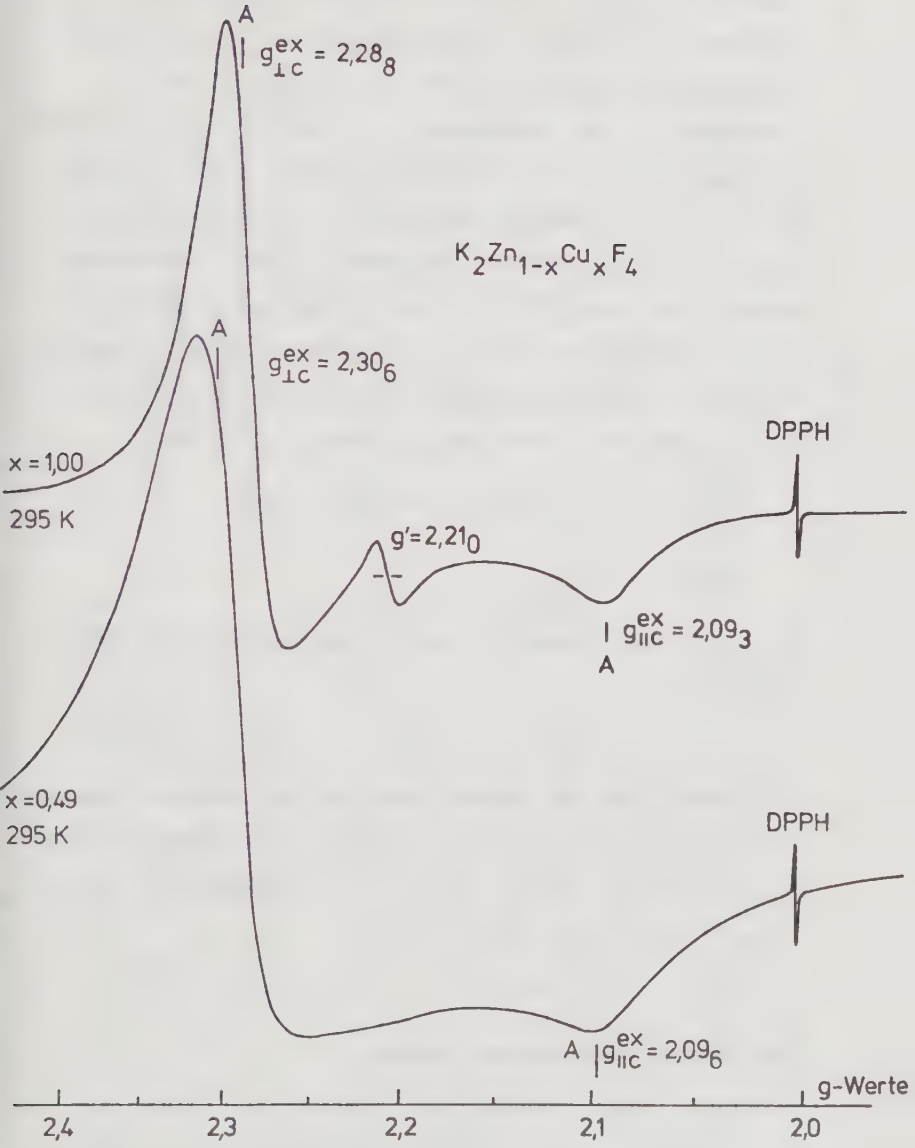


Abbildung 28: EPR-Pulverspektren der Verbindungen K_2CuF_4 und $K_2Zn_{0,51}Cu_{0,49}F_4$

innerhalb des Gitters so angeordnet, daß parallel zur kristallographischen c-Achse nur "mittlere" Cu-F-Abstände (195 pm) auftreten, $\perp$ c dagegen kurze (186 pm) und lange (228 pm) Abstände alternieren (vgl. Kapitel 3.2.3.). Ein derartiger Aufbau kann als antiferrodistortive Ordnung zweier Teilgitter I und II betrachtet werden, die jeweils in x- bzw. y-Richtung geweitete Oktaeder enthalten (vgl. Abb. 17,18). Sind die Einzeloktaeder austauschgekoppelt, so führt diese Ordnung zu einem isotropen g-Wert in der Ebene $\perp$ c [20,68]:

$$g^{ex}_{(\perp c)} = \frac{1}{2}\left[g_{x_I}(y_I) + g_{x_{II}}(y_{II})\right]$$
$$g^{ex}_{(\parallel c)} = g_{z_{I,II}} \qquad (54)$$

Die aus Pulvermessungen ermittelten g-Werte der Verbindung K_2CuF_4

$$g_{(\parallel c)} = 2{,}09_3 \qquad g_{(\perp c)} = 2{,}28_8 \qquad (295K)$$

sind nach Lage und Intensitätsverhältnissen austauschgekoppelten CuF_6-Oktaedern zuzuschreiben. Setzt man in Gleichung (54) für g_x, g_y, g_z die Ausdrücke (34) (S.67) ein, so erhält man mit

$$u_{x_I} = u_{y_{II}} \equiv u_\parallel$$

und der vereinfachenden Annahme

$$u_{y_I} = u_{x_{II}} \simeq u_{z_{I,II}} \equiv u_\perp$$

zwei Gleichungen (40a,b), die die Unbekannten $k_\parallel$, $k_\perp$ und φ enthalten. Eine Lösung ist möglich, wenn man

$$k_\parallel = k_\perp = k \qquad \text{d.h.} \quad \frac{u_\parallel}{u_\perp} = \frac{\Delta_{III}}{\Delta_{II}} \qquad \text{(vgl.S.67)}$$

Tabelle 14: EPR-spektroskopische Daten der Verbindungen $A_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ ($1{,}00 \geq x \geq 0{,}49$, Bereich A)

Verbindung	[1]	T[K]	$g_{\parallel c}^{ex}$	$g_{\perp c}^{ex}$	$g_{x(y)}$ [2]	$g_{y(x)}$ [2]	g_z [2]	k [2]	$u_\parallel$ [3]	$u_\perp$ [3]	φ [2]
K_2CuF_4	P	295	$2{,}09_3$	$2{,}28_8$	$2{,}50_1$	$2{,}07_8$	$2{,}09_3$	0,84	$0{,}06_5$	$0{,}05_0$	$117{,}5°$, $242{,}5°$
	EK	295	$2{,}09_3$	$2{,}28_0$							
	P	100	$2{,}08_7$	$2{,}27_3$	$2{,}47_2$	$2{,}07_6$	$2{,}08_7$	0,82	$0{,}06_1$	$0{,}04_7$	118° , 242°
	EK	77	$2{,}08_6$	$2{,}27_9$							
$K_2Zn_{0,27}Cu_{0,73}F_4$	P	295	$2{,}09_8$	$2{,}29_8$	$2{,}51_5$	$2{,}08_3$	$2{,}09_8$	0,85	$0{,}06_7$	$0{,}05_3$	118° , 242°
	P	100	$2{,}09_4$	$2{,}30_0$	$2{,}51_6$	$2{,}08_6$	$2{,}09_4$	0,85	$0{,}06_7$	$0{,}05_3$	119° , 241°
$K_2Zn_{0,51}Cu_{0,49}F_4$	P	295	$2{,}09_6$	$2{,}30_6$	$2{,}51_6$	$2{,}09_4$	$2{,}09_6$	0,85	$0{,}06_7$	$0{,}05_5$	$119{,}5°$, $240{,}5°$
	P	100	$2{,}09_5$	$2{,}30_5$	$2{,}51_4$	$2{,}09_5$	$2{,}09_5$	0,85	$0{,}06_7$	$0{,}05_6$	120° , 240°
Rb_2CuF_4	P	295	$2{,}08_7$	$2{,}28_1$	$2{,}47_9$	$2{,}08_2$	$2{,}08_7$	0,84	$0{,}06_2$	$0{,}04_9$	119° , 241°
	P	100	$2{,}08_8$	$2{,}28_0$							
$Rb_2Zn_{0,50}Cu_{0,50}F_4$	P	295	$2{,}09_0$	$2{,}29_6$	$2{,}50_0$	$2{,}09_0$	$2{,}09_0$	0,85	$0{,}06_5$	$0{,}05_3$	120° , 240°
	P	100	$2{,}08_9$	$2{,}29_5$							

[1] P = Pulvermessung, EK = Einkristalluntersuchung [2] Berechnet unter der Annahme $k_\parallel = k_\perp = k$ nach Gl.(40) [3] Berechnet mit den Energien der Ligandenfeldbanden der Tab.10 (für alle Temperaturen) und Gl.(35)

II, III; vgl. Tabelle 10 und Abbildung 11). Die so berechneten Werte für k und φ sind in Tabelle 14 zusammengefaßt. Für die Verbindung K_2CuF_4 werden aus den EPR-Spektren die Winkel $\varphi = \pm 118^\circ$ ($< \pm 120^\circ$) bestimmt, die die aus Neutronenbeugungsuntersuchungen ermittelte orthorhombische Komponente der Verzerrung der CuF_6-Oktaeder und ihre räumliche Anordnung innerhalb des Kristallgitters ("mittlerer" Abstand $\parallel$ c) bestätigen (vgl. Abb.18). Berechnet man den Winkel aus den Cu-F-Abständen der Neutronenbeugungsuntersuchung mit Hilfe der Gleichungen (2) (S.14), so erhält man aus

$$\frac{X}{Z} \text{ bzw. } \frac{Y}{Z} : \varphi = 108^\circ \text{ bzw. } 252^\circ \quad .$$

In Übereinstimmung mit den ligandenfeldspektroskopischen Untersuchungen und den Aussagen des Angular-Overlap-Modells (Kapitel 4.3.) deuten die EPR-spektroskopischen Ergebnisse darauf hin, daß die aus Neutronenbeugungsuntersuchungen ermittelte orthorhombische Komponente der Verzerrung zu groß ist.

Die EPR-Spektren der Verbindungen $K_2Zn_{0,27}Cu_{0,73}F_4$ und $K_2Zn_{0,51}Cu_{0,49}F_4$ weisen gegenüber dem Spektrum des K_2CuF_4 eine geringe Verbreiterung der Linien sowie eine Verschiebung der g-Werte auf, die einer Abnahme der orthorhombischen Komponente entspricht.

In den Verbindungen Rb_2CuF_4 und $Rb_2Zn_{0,50}Cu_{0,50}F_4$ liegen wie in den entsprechenden Kalium-Komplexen geweitete CuF_6-Oktaeder in antiferrodistortiver Ordnung vor.

Der Mischkristallbereich $1{,}00 \geq x \geq 0{,}49$ wird im Folgenden als Bereich A bezeichnet. EPR-Signale, die der antiferrodistortiven Ordnung der CuF_6-Oktaeder dieses Bereiches entsprechen, sind in den Abbildungen mit "A" gekennzeichnet.

5.3.2. EPR-Spektren der Mischkristalle mit $x \lesssim 0{,}10$ (Bereich B)

Die EPR-Spektren der Mischkristalle $K_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ mit $x \lesssim 0{,}10$ weisen zwei Signale mit einer g-Wert-Abfolge

$$g_\perp > g_\parallel \gtrsim 2{,}00$$

auf (Pulver- und Einkristallmessungen). $g_\perp$ ist mit $\approx 2{,}38$ deutlich größer als der entsprechende Wert im Bereich A, $g_\parallel$ liegt insbesondere bei kleinsten Kupferkonzentrationen und tiefen Temperaturen sehr nahe an 2,00 (vgl. Abb. 29). Die Tatsache, daß $g_\parallel$ nahezu dem für tetragonal gestauchte Oktaeder zu erwartenden Wert entspricht, deutet darauf hin, daß in den Mischkristallen dieses Bereiches die vom Wirtsgitter K_2ZnF_4 vorgegebene Stauchung der Oktaederlücke die Umgebungssymmetrie der Cu^{2+}-Ionen bestimmt. Das $g_\parallel$-Signal weist zudem bei tiefen Temperaturen eine Feinstruktur auf, die erfahrungsgemäß nur in ungekoppelten, isolierten Komplexen auftritt. Diese Faktoren müssen bei der Auswertung der EPR-Spektren dieses Bereiches berücksichtigt werden.

Tabelle 15: EPR-spektroskopische Parameter der Verbindungen $A_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ ($x \lesssim 0{,}10$, Bereich B)

Verbindung	D	T[K]	$g_\parallel$ [2]	$g_\perp$ [2]	k [3]	$u_\parallel$ [3]	$u_\perp$ [3]	$[\alpha]_g$ [4]
$K_2Zn_{0,92}Cu_{0,08}F_4$	P	295	$2{,}04_5$	$2{,}37_1$	0,86	$0{,}06_0$	$0{,}07_3$	37°, 21°
	P	100	2.03_6	$2{,}38_0$	0,86	$0{,}06_0$	$0{,}07_3$	33°, 19°
	P	77	$2{,}02_8$	$2{,}39_2$	0,87	$0{,}06_1$	$0{,}07_5$	31°, 17°
	P	4,2	$2{,}02_0$	$2{,}39_6$	0,87	$0{,}06_1$	$0{,}07_5$	27°, 15°
$K_2Zn_{0,95}Cu_{0,05}F_4$	P	295	$2{,}04_5$	$2{,}36_8$	0,85	$0{,}05_9$	$0{,}07_2$	37°, 21°
	P	100	$2{,}02_3$	$2{,}37_8$	0,85	$0{,}05_9$	$0{,}07_2$	31°, 16°
	EK	295	$2{,}04_3$	$2{,}36_0$	0,84	$0{,}05_7$	$0{,}07_0$	37°, 21°
	EK	170	$2{,}01_6$	$2{,}36_9$	0,83	$0{,}05_6$	$0{,}06_9$	26°, 15°
$K_2Zn_{0,99}Cu_{0,01}F_4$	P	295	$2{,}04_2$	$2{,}36_9$	0,85	$0{,}05_9$	$0{,}07_2$	36°, 21°
	P	77	$2{,}01_5$	$2{,}38_2$	0,84	$0{,}05_7$	$0{,}07_1$	25°, 15°
	P	4,2	$2{,}01_0$	$2{,}38_9$	0,85	$0{,}05_9$	$0{,}07_2$	22°, 13°
$Rb_2Zn_{0,99}Cu_{0,01}F_4$	P	295	$2{,}03_1$	$2{,}37_9$	0,86	$0{,}06_0$	$0{,}07_2$	31°, 18°
	P	100	$2{,}01_3$	$2{,}38_4$	0,86	$0{,}05_9$	$0{,}07_1$	23°, 14°

[1] P = Pulvermessung, EK = Einkristalluntersuchung

[2] g-Werte des Bereiches B ≙ Gl.(62)

[3] Berechnet unter der Annahme $k_\parallel = k_\perp = k$

[4] Erster Wert berechnet nach Gl.(62) unter Verwendung von $\sin^2\alpha$ (Gl.64), zweiter Wert berechnet nach Gl.(62) mit $\sin^2[\alpha]_g$

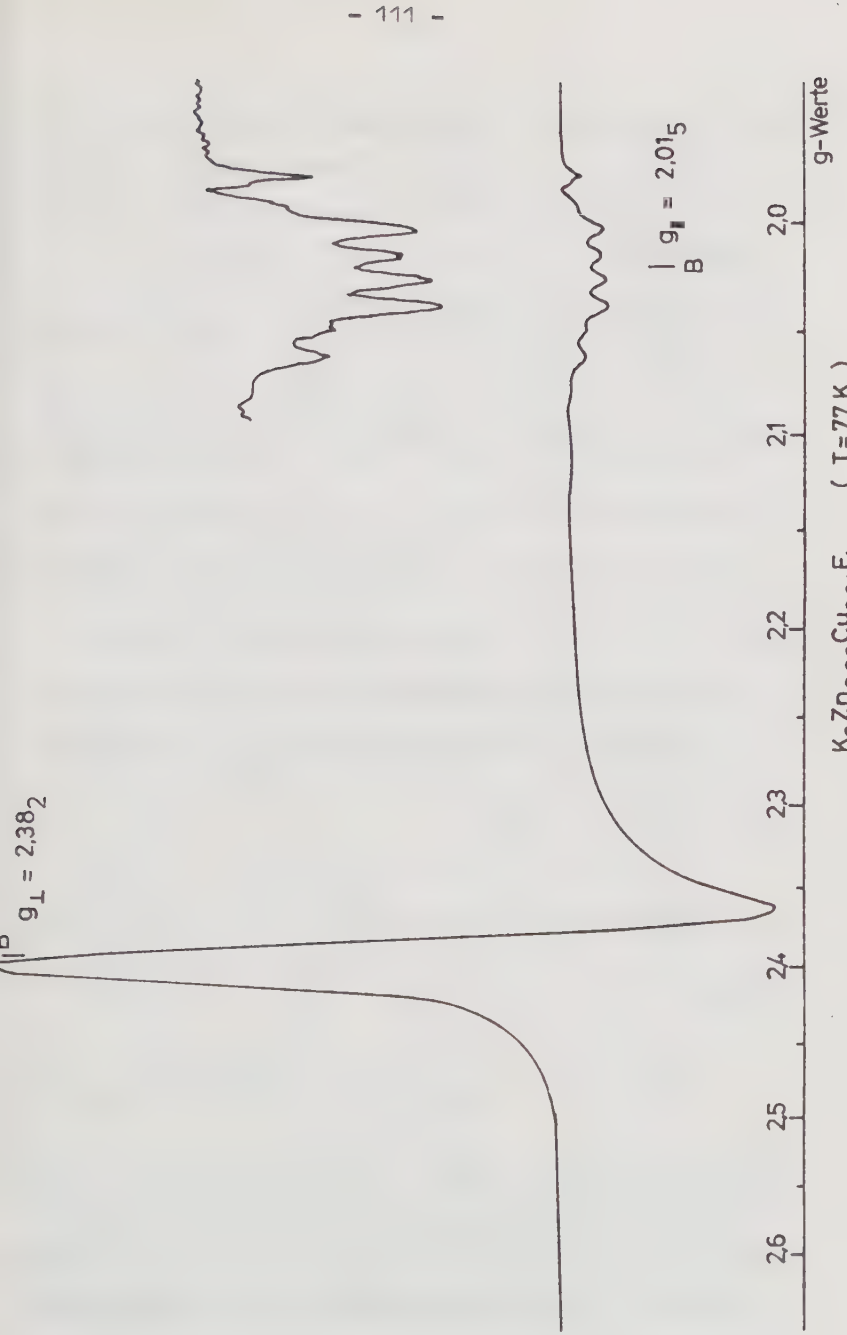


Abbildung 29: EPR-Pulverspektrum der Verbindung $K_2Zn_{0,99}Cu_{0,01}F_4$

Die im Wirtsgitter vorgegebene Stauchung der Oktaederplätze kann als gerichteter "strain" in die Rechnung einbezogen werden. Dieser "strain" besitzt die Komponenten [69]

$$G_\varepsilon^s = \gamma \cdot \varrho_s \cdot \sin\alpha$$
$$G_\theta^s = \gamma \cdot \varrho_s \cdot \cos\alpha \qquad (55)$$

in formaler Analogie zu den Termen der linearen Jahn-Teller-Kopplung Q_ε und Q_θ (vgl. S. 60). Das Ausmaß des "strains" wird durch ϱ_s, seine Richtung durch den Winkel α beschrieben. Durch die im Wirtsgitter K_2ZnF_4 vorgegebene Stauchung in z-Richtung ist der Winkel α zu 180^o festgelegt. Die Diagonalenergien der Matrix (28) werden dadurch um die Terme $\pm|\gamma|\varrho_s$ erweitert. Die Energie der unteren Potentialfläche in Abhängigkeit vom Winkel φ beträgt mit $V, \frac{1}{2}M\omega^2 >> V_3$ und $\varrho' = \varrho/\varrho_{min}$ [69]

$$\frac{E_\varrho}{E_{JT}} = \varrho'^2 - 2\varrho' - \frac{|\beta|}{E_{JT}}\varrho'^3\cos 3\varphi + \frac{|\gamma|\varrho_s}{E_{JT}}\cos\varphi \qquad (56)$$

bzw. für $\varrho' = 1$

$$\frac{E_{\varrho_{min}}}{E_{JT}} = -1 - \frac{|\beta|}{E_{JT}}\cos 3\varphi + \frac{|\gamma|\varrho_s}{E_{JT}}\cos\varphi \qquad (57)$$

Durch die Einbeziehung des "strains" wird die Struktur der unteren Potentialfläche der Jahn-Teller-Kopplung somit bezüglich der Lage ihrer Minima und Sattelpunkte verändert. Die Extremwertrechnung für den azimutalen Parameter φ liefert

$$\varphi_m = 0^\circ,\ 180^\circ \quad \text{sowie} \quad \cos\varphi_m = \pm\frac{1}{2}\sqrt{1+Q} \qquad (58)$$

mit $Q = \dfrac{|\gamma|\varrho_s}{3|\beta|}$

Daraus folgt unmittelbar, daß die Lage der Minima in der unteren Potentialfläche durch das Verhältnis zwischen "strain" ($|\gamma|\varrho_s$) und nichtlinearer Jahn-Teller-Kopplung ($|\beta|$) bestimmt wird. Überwiegt der "strain"-Einfluß entsprechend $|\gamma|\varrho_s > 9|\beta|$, so wird ein Minimum bei $\varphi = 180^\circ$ mit

$$E^{min}_{\varrho,\varphi} = -E_{JT} + |\beta| - |\gamma|\varrho_s \qquad (59a)$$

und ein Maximum bei 0° mit

$$E^{max}_{\varrho,\varphi} = -E_{JT} - |\beta| + |\gamma|\varrho_s \qquad (59b)$$

erhalten. Der Jahn-Teller-Effekt verstärkt die vorgegebene Stauchung der Oktaederplätze, er "rastet in der tetragonalen Stauchung ein".

Ist dagegen $|\gamma|\varrho_s < 9|\beta|$, so besitzt die untere Potentialfläche unter anderem zwei Minima bei $\varphi = 180^\circ \pm 2\alpha$, die durch einen flachen Sattelpunkt bei $\varphi = 180^\circ$ voneinander getrennt sind. So ergeben sich beispielsweise für $|\gamma|\varrho_s = 6|\beta|$ ($Q = 2$) die Lagen der beiden Minima zu

$$\varphi_m = 180^\circ \pm 30^\circ \quad (\alpha = 15^\circ)$$

die durch eine Energieschwelle

$$\Delta E = |\beta|(1 - 3Q + \cos 3\varphi_m - 3Q\cos\varphi_m) \approx 0{,}2|\beta| \qquad (60)$$

voneinander getrennt sind. Abbildung 30 stellt den Potentialverlauf an der Stelle $\varrho' = 1$ für verschiedene Werte von Q graphisch dar.

Die Einbeziehung des "stains" führt zu der elektronischen Grundzustandsfunktion

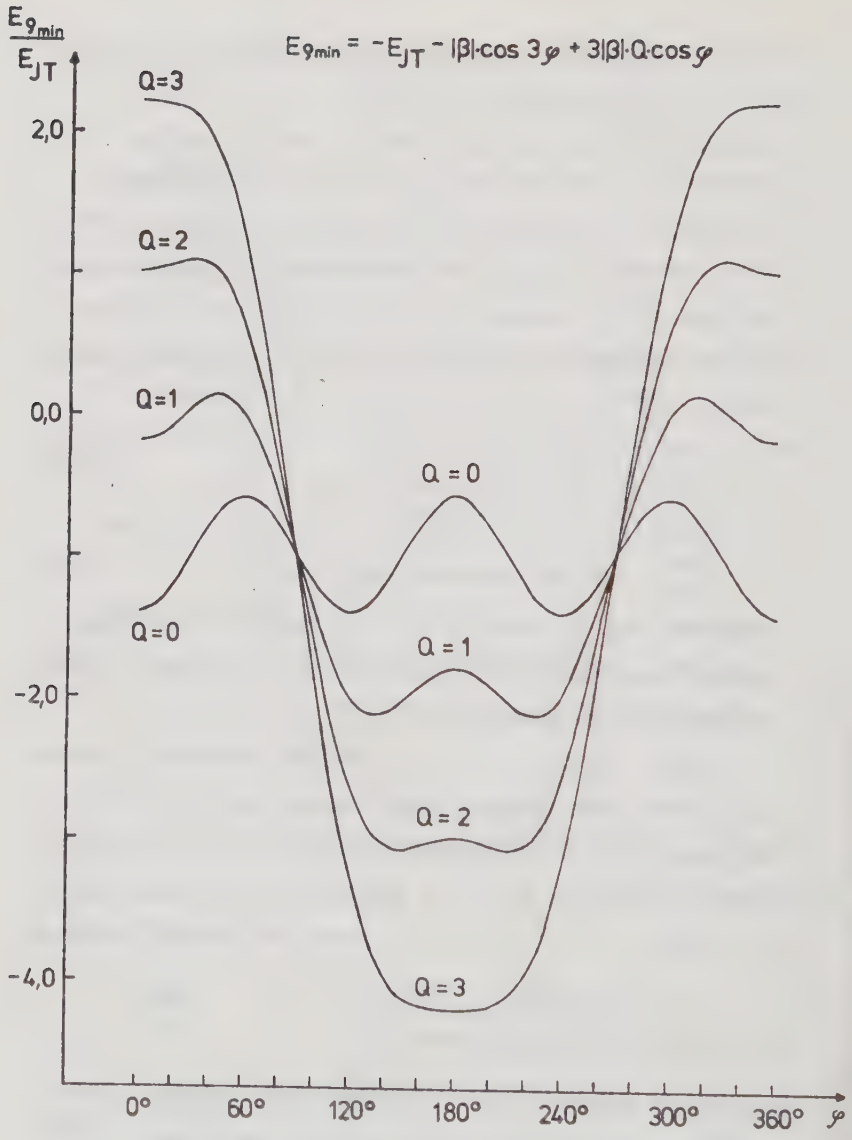


Abbildung 30: Energie der unteren Potentialfläche der Jahn-Teller-Kopplung an der Stelle $\varrho' = 1$ für verschiedene Werte Q

$$\psi_+ = d_z^2 \cos\alpha \pm d_{x^2-y^2} \sin\alpha \qquad (61)$$

Ist die Energieschwelle bei $\varphi = 180^\circ$ größer als die Nullpunktsenergie und die thermische Energie des Systems, so liegen im Falle einer elastischen Kopplung im Gitterverband zwei Teilgitter mit orthorhombisch verzerrten CuF_6-Oktaedern vor, deren längste Achsen in x- bzw. y-Richtung ausgerichtet sind. Sind die Teilgitter überdies austauschgekoppelt, so werden die g-Werte

$$g_{\parallel c} = g_o + 8 \sin^2\alpha\, u_z - 3\, u_{x,y}^2 - 4 \sin^2\alpha\, u_{x,y} u_z$$
$$g_{\perp c} = g_o + (6 - 4\sin^2\alpha) u_{x,y} - (6 - 6\sin^2\alpha) u_{x,y}^2 - 4 \sin^2\alpha\, u_z^2 \qquad (62)$$

beobachtet. Hier ist - ausgehend vom Bild eines gestauchten Oktaeders mit orthorhombischer Komponente -

$$u_z \equiv u_\parallel = \frac{k_\parallel^2 \lambda_o}{\Delta_{II'}}$$
(vgl.Abb.11) (63)
$$u_{x,y} \equiv u_\perp = \frac{k_\perp^2 \lambda_o}{\Delta_{II'}} \quad ,$$

abweichend von der Definition in Gleichung (40c) bzw. auf Seite 106, die sich auf geweitete Oktaeder mit orthorhombischer Komponente bezog. Ein Winkel $\alpha = 30^\circ \mathrel{\hat{=}} \varphi = 120^\circ, 240^\circ$ läßt diese g-Werte in die Werte der Gleichung (40), $\alpha = 0^\circ \mathrel{\hat{=}} \varphi = 180^\circ$ in die Werte der Gleichung (38) übergehen.

Ist die Nullpunktsenergie des Systems von vergleichbarer Größenordnung mit der Energieschwelle ΔE (Gleichung 60) zwischen den Teilminima bei $\varphi = 180^\circ \pm 2\alpha$

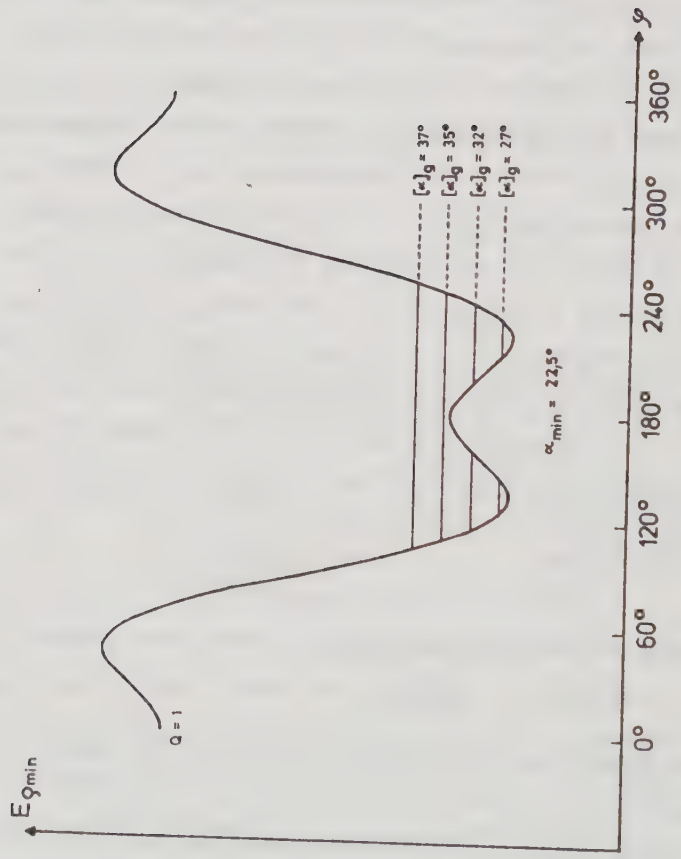


Abbildung 31: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Delokalisationswinkels $[\alpha]_g$ durch Besetzung unterschiedlicher Schwingungszustände

fläche und die reale Größe von Q sollten zwischen diesen nach den unterschiedlichen Auswertungsverfahren berechneten Werten liegen.

In der Mischkristallreihe $Rb_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ weist allein das EPR-Spektrum der Verbindung mit x = 0,01 die Signale "dynamisch gestauchter" CuF_6-Oktaeder auf und zeigt eine Feinstruktur in der $g_{\parallel}$-Resonanz. Ein EPR-Spektrum dieser Verbindung bei 4,2 K liegt nicht vor, der Vergleich der α-Werte bei höheren Temperaturen mit denen der entsprechenden Kaliumverbindung läßt jedoch den Schluß zu, daß das Verhältnis Q etwa denselben Wert besitzt.

Der Mischkristallbereich, in dem CuF_6-Oktaeder isoliert und im zeitlichen Mittel "dynamisch gestaucht" vorliegen, wird im Folgenden als Bereich B bezeichnet. EPR-Signale, die diesem Bereich zuzuordnen sind, sind in den Abbildungen mit "B" gekennzeichnet.

5.3.3. EPR-Spektren der Mischkristalle mit $0,46 \geq x \gtrsim 0,10$ (Bereich C)

Die Mischkristalle $K_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ mit $0,46 \geq x \gtrsim 0,10$ bilden den Übergangsbereich zwischen der antiferrodistortiven Ordnung statisch geweiteter CuF_6-Oktaeder (mit orthorhombischer Komponente) des Bereiches A und der "dynamischen Stauchung" isolierter Oktaeder des Bereiches B. Die EPR-Spektren dieser Verbindungen geben diesen Übergang deutlich wieder: Für x = 0,46

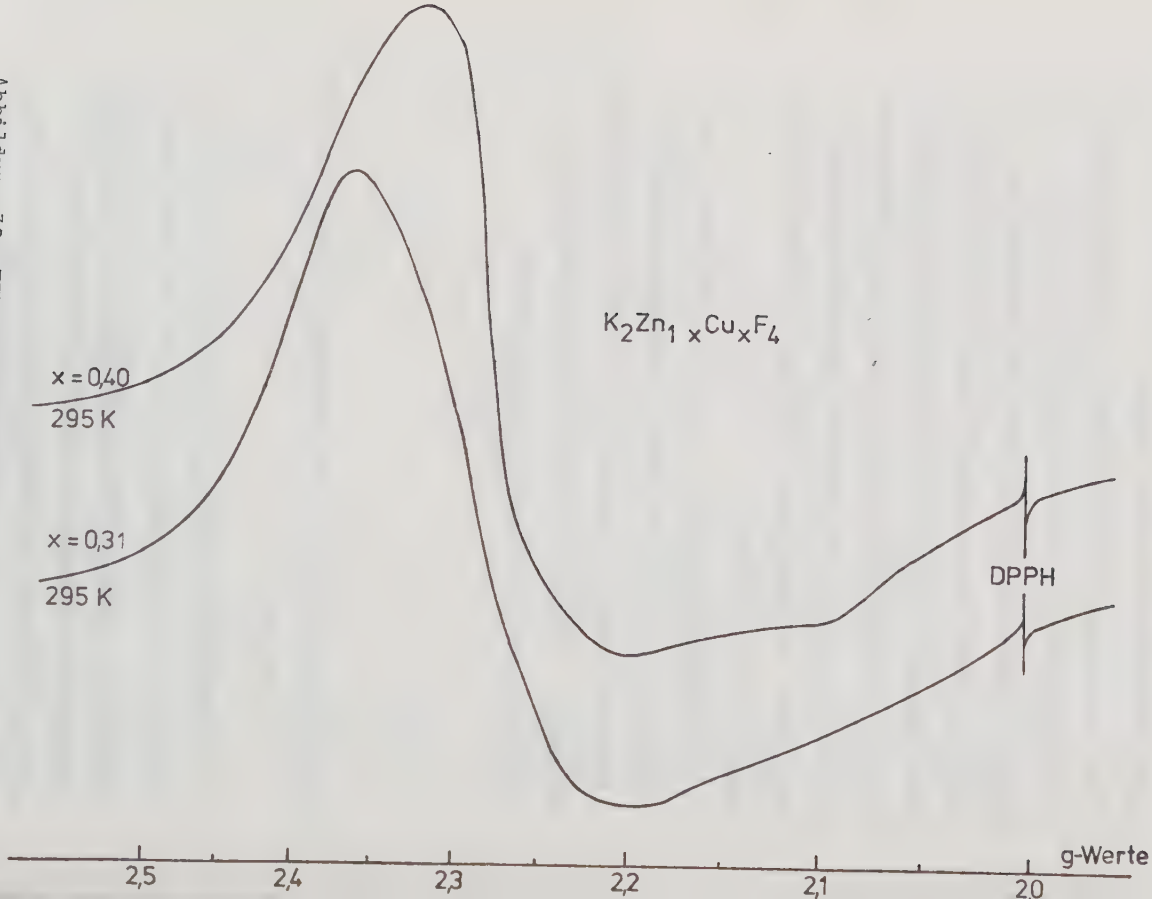


Abbildung 32: EPR-Pulverspektren der Verbindungen $K_2Zn_{0,60}Cu_{0,40}F_4$ und $K_2Zn_{0,69}Cu_{0,31}F_4$

und x = 0,40 (Abb. 32) werden Signale beobachtet, die dem Bereich A zuzuordnen sind, jedoch eine deutliche Verbreiterung der Resonanzlinien und eine Verschiebung der g-Werte in Richtung auf die Werte des Bereiches B aufweisen (vgl. Tab. 16). Die EPR-Spektren der Mischkristalle mit $0{,}35 \geq x \geq 0{,}26$ zeigen breite unsymmetrische Resonanzlinien und können weder dem Bereich A noch dem Bereich B zugeordnet werden (Abb. 32). Im unteren Teil des Übergangsbereiches (x = 0,20 bzw. 0,16) werden dann EPR-Spektren beobachtet, die sowohl die Signale austauschgekoppelter statisch verzerrter als auch die Signale "dynamisch gestauchter" CuF_6-Oktaeder enthalten (Abb. 33 , Tab. 16).

Der Übergang vom Bereich A zum Bereich B wird bestimmt durch das Anwachsen der Größe Q (Gl.58) mit abnehmender Kupferkonzentration, da der Gittertyp zunehmend durch die K_2ZnF_4-Struktur bestimmt wird. Gleichzeitig tritt eine zunehmende Isolierung der einzelnen CuF_6-Oktaeder ein. Im Bereich $x \approx 0{,}40$ bilden sich zunächst wahrscheinlich "Cluster" austauschgekoppelter CuF_6-Polyeder. Da ein derartiges Polyeder umso weniger Cu^{2+}-Nachbarn besitzt, je näher es an der Peripherie des "Clusters" liegt, ist die Austauschkopplung für die einzelnen Polyeder unterschiedlich und könnte die starke Signalverbreiterung verursachen. Die weitere Verringerung des Kupfergehaltes verkleinert diese geordneten Bereiche und vergrößert die "Oberfläche" der "Cluster". Daher werden im Konzentrationsbereich $x \approx 0{,}30$ EPR-Signale beobachtet, die eine Überlagerung der g-Tensoren von CuF_6-Polyedern mit sehr unterschiedlicher

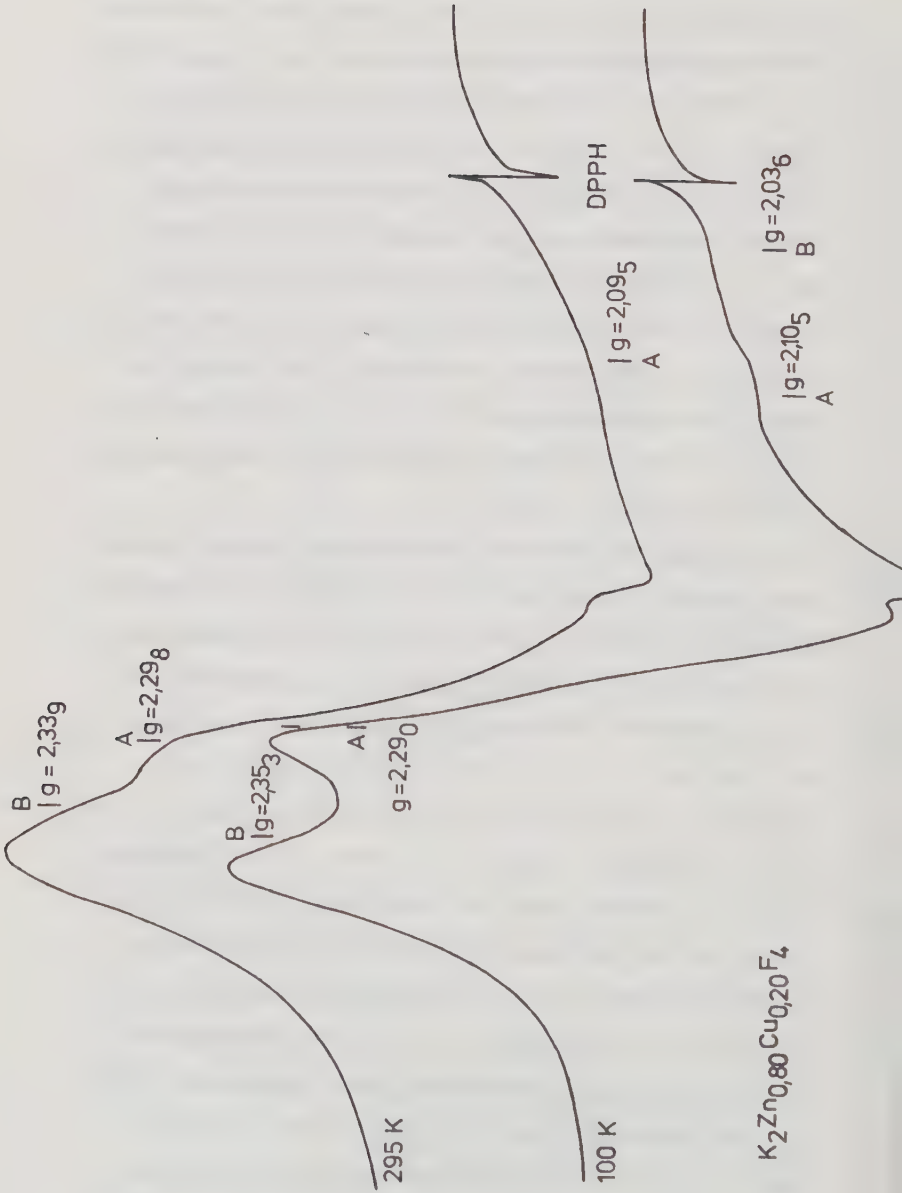


Abbildung 33: EPR-Pulverspektren der Verbindung $K_2Zn_{0,80}Cu_{0,20}F_4$

Cu^{2+}-Nachbarschaft darstellen. Während die Pulverspektren der Verbindung $K_2Zn_{0,74}Cu_{0,26}F_4$ ein sehr breites EPR-Signal zeigen, ergeben Einkristalluntersuchungen dieses Komplexes ebenfalls breite, jedoch in der (100)-Ebene deutlich winkelabhängige Signale. Die in Abhängigkeit von der Temperatur gemessenen g-Werte sind in Tabelle 16 aufgeführt. Unter der vernünftigen Annahme noch austauschgekoppelter Oktaeder bei dieser Konzentration* wurde die Berechnung der Werte $u_{\parallel}$, $u_{\perp}$ und α daher mit Hilfe der Gleichung (62) und der Annahme $k_{\parallel} = k_{\perp} = k$ durchgeführt. Die Werte $g_{\perp}$ und insbesondere $g_{\parallel}$ der Einkristallmessungen zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit, die einer Abnahme des Winkels α bei Temperaturerniedrigung entspricht. Dieser Effekt könnte dadurch verursacht sein, daß die innerhalb der Potentialminima bei $180^{\circ} \pm 2\alpha$ vorliegenden CuF_6-Polyeder in Abhängigkeit von der Temperatur höhere Schwingungszustände besetzen (Abb. 31, S. 118).

Die Pulverspektren der Verbindungen $K_2Zn_{0,80}Cu_{0,20}F_4$ und $K_2Zn_{0,84}Cu_{0,16}F_4$ lassen sich als Überlagerung der EPR-Signale der Bereiche A und B verstehen (Abb. 33). Anzeichen für die Präsenz ungekoppelter statisch verzerrter CuF_6-Polyeder entsprechend den Gleichungen (34) sind nicht zu beobachten. Das gleichzeitige Auftreten statisch und dynamisch verzerrter Systeme kann zwei Ursachen haben:

* Das EPR-Pulverspektrum dieser Verbindung bei 4,2 K weist Signale auf, die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Kupferionen zuzuschreiben sind.

1.) Es liegen neben relativ großen "Clusterverbänden" nahezu isolierte Oktaeder vor, wobei für letztere ein großer Q-Wert eine "dynamisch gestauchte" Umgebung erzwingt.

2.) Innerhalb einer für alle CuF_6-Polyeder gleichartigen Potentialfläche (einheitlicher Wert von Q) sind in einer Boltzmann-Verteilung Schwingungszustände oberhalb und unterhalb der Energieschwelle bei 180° besetzt (vgl. Abb. 31).

Im zweiten Fall sollte sich bei Temperaturerniedrigung das Verhältnis der Intensitäten der Signale des Bereiches A und B so ändern, daß die den gekoppelten statisch deformierten Polyedern entsprechenden Linien mit $g \approx 2{,}11$ und $g \approx 2{,}29$ an Intensität zunehmen. Wie aus Abbildung 33 ersichtlich, tritt eine derartige Veränderung in Übereinstimmung mit Alternative 2.) ein.

In den Mischkristallen $Rb_2Zn_{0,75}Cu_{0,25}F_4$ und $Rb_2Zn_{0,90}Cu_{0,10}F_4$ treten ebenfalls gleichzeitig die Resonanzen der Bereiche A und B auf. In der Verbindung mit x = 0,25 sind die Intensitäten der Signale beider Bereiche bei Raumtemperatur etwa gleich groß, für x = 0,10 werden dagegen starke Signale des Bereiches B und schwache Signale des Bereiches A beobachtet.

Tabelle 16: EPR-spektroskopische Daten der Verbindungen $A_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ ($0{,}46 \geq x \gtrsim 0{,}10$, Bereich C)

Verbindung	[1]	T[K]	$g_{\parallel c}^{ex}$	$g_{\perp c}^{ex}$	g_x	g_y	g_z	k	$u_\perp$	$u_\parallel$	φ
$K_2Zn_{0,54}Cu_{0,46}F_4$	P	295	$2{,}09_6$	$2{,}30_4$	$2{,}51_4$ [2]	$2{,}09_5$ [2]	$2{,}09_5$ [2]	$0{,}85$ [2]	$0{,}06_7$ [2]	$0{,}05_6$ [2]	120°, 240° [2]
	P	100	$2{,}09_5$	$2{,}30_4$							
$K_2Zn_{0,60}Cu_{0,40}F_4$	P	295	~2,10	~2,31							
	P	100	~2,11	~2,31							
$K_2Zn_{0,65}Cu_{0,35}F_4$	P	295	~2,11	~2,32							
	P	100	~2,11	~2,32							
$K_2Zn_{0,69}Cu_{0,31}F_4$	P	295		~2,33							
	P	100	~2,11	~2,33							
$K_2Zn_{0,74}Cu_{0,26}F_4$	P	295		~2,33							
	P	100	~2,10	~2,33							
	EK	450	$2{,}07_5$	$2{,}32_9$	$2{,}51_0$	$2{,}14_8$	$2{,}07_5$	$0{,}85$ [3]	$0{,}06_8$ [3]	$0{,}05_6$ [3]	127°, 233° [3]
	EK	350	$2{,}06_8$	$2{,}33_1$	$2{,}50_7$	$2{,}15_5$	$2{,}06_8$	$0{,}84$ [3]	$0{,}06_7$ [3]	$0{,}05_6$ [3]	129°, 231° [3]
	EK	250	$2{,}05_6$	$2{,}33_2$	$2{,}49_6$	$2{,}16_9$	$2{,}05_6$	$0{,}84$ [3]	$0{,}06_6$ [3]	$0{,}05_5$ [3]	133°, 227° [3]
	EK	150	$2{,}04_5$	$2{,}33_3$	$2{,}48_4$	$2{,}18_3$	$2{,}04_5$	$0{,}83$ [3]	$0{,}06_5$ [3]	$0{,}05_4$ [3]	137°, 223° [3]

sehr breite Signale, die nicht ausgewertet werden konnten

[1] P=Pulvermessung, EK=Einkristalluntersuchung [2] Errechnet unter der Annahme $k_\parallel = k_\perp = k$ nach Gleichung (40) [3] Errechnet nach Gleichung (62) unter der Annahme $k_\parallel = k_\perp = k$

Tabelle 16 Fortsetzung

Verbindung	[1]	T[K]	$g_{\parallel c}^{ex}$	$g_{\perp c}^{ex}$	$g_{xy}=g_{\perp}$	$g_z=g_{\parallel}$	k	$u_{\perp}$	$u_{\parallel}$	$[\alpha]_g$
$K_2Zn_{0,80}Cu_{0,20}F_4$	P	295		~2,29	~2,34 [4]					
	P	100	~2,11	$2,29_0$	$2,35_3$ [4]	$2,03_6$ [4]	0,83	$0,06_8$	$0,05_4$	35°
$K_2Zn_{0,84}Cu_{0,16}F_4$	P	295		~2,29	~2,35 [4]	~2,05 [4]				
	P	100	$2,10_5$	$2,29_3$	$2,36_6$ [4]	$2,04_6$ [4]	0,85	$0,07_2$	$0,05_8$	38°
$Rb_2Zn_{0,75}Cu_{0,25}F_4$	P	295	$2,08_4$	$2,28_7$	$2,37_8$ [4]					
	P	100	$2,08_9$	$2,28_7$	$2,38_6$ [4]					
$Rb_2Zn_{0,90}Cu_{0,10}F_4$	P	295	~2,12	~2,29	$2,37_1$ [4]	$2,03_5$ [4]	0,87	$0,07_1$	$0,05_9$	33°
	P	100	$2,11_9$	$2,28_9$	$2,37_3$ [4]	$2,01_9$ [4]	0,86	$0,07_0$	$0,05_8$	27°

[4] "Dynamisch gestauchte" Oktaeder, Auswertung nach Gleichung (62) unter Verwendung des Erwartungswertes $\overline{\sin^2\alpha}$ (Gl.64) und der Annahme $k_{\parallel} = k_{\perp} = k$

5.3.4. EPR-spektroskopische Pulver- und Einkristalluntersuchungen des K_2CuF_4 bei 4,2 K

Magnetische Untersuchungen des K_2CuF_4 bei tiefsten Temperaturen zeigen, daß diese Verbindung unterhalb T_C = 6,25 K planaren Ferromagnetismus aufweist [57]. Wie bereits in Kapitel 5.1. erläutert wurde, ist diese Eigenschaft auf die Wechselwirkung des einfach besetzten $d_{x^2-y^2}$ - mit dem doppelt besetzten d_{z^2} - Orbital in der (001)-Ebene zurückzuführen (vgl.Abb.20). Durch NMR-Messungen [57] und Neutronenbeugungsuntersuchungen [70] wurde nachgewiesen, daß die Spins in der (001)-Ebene liegen und in der [100]-Richtung gekoppelt sind.

EPR-spektroskopische Pulvermessungen liefern das in Abbildung 34 dargestellte Spektrum. Die Resonanzlinie mit $g = 2{,}20_7$ ist wahrscheinlich identisch mit den Signalen der Hydrolyseprodukte mit gleichem g-Wert bei höheren Temperaturen (vgl. Abb.28 und S.104), die durch das Verreiben mit CaF_2 entstehen (für die 4,2 K - Messung wurde mit dem 50fachen Volumen an CaF_2 verdünnt!). Die g-Werte $1{,}74_7$ und $2{,}51_9$ sind dem K_2CuF_4 zuzuschreiben, die Resonanzlinie mit $g \approx 2{,}06$ kann nicht gedeutet werden.

Einkristalluntersuchungen des K_2CuF_4, bei denen das äußere Magnetfeld in der (100)-Ebene gedreht wurde, führten zu folgenden Resultaten:

Die EPR-Spektren bei Raumtemperatur und 77 K weisen eine symmetrische Resonanzlinie [Halbwertsbreite 60 Oe ($\perp c$) bzw. 120 Oe ($\parallel c$)] auf, deren g-Wert winkel-

Abbildung 34: EPR-Pulverspektrum der Verbindung K_2CuF_4 bei 4,2 K

abhängig ist und die Extremwerte $g_{\parallel c} = 2{,}09_3$ und $g_{\perp c} = 2{,}28_3$ aufweist. Diese Werte entsprechen den g-Werten der Pulverspektren, die geringe Abweichung von $g_{\perp c}$ kann durch eine kleine Fehlorientierung des Kristalls verursacht sein, da die Justierung für das EPR-Experiment visuell vorgenommen wurde (vgl. Kapitel 5.2.3.). Bei Abkühlung auf 4,2 K wird anstelle dieser Resonanzlinie ein "Resonanzbereich" beobachtet, der eine Vielzahl von Einzelsignalen unterschiedlicher Intensität aufweist. Wie in Abbildung 35 schematisch dargestellt, ist die Lage und Ausdehnung dieses Bereiches abhängig vom Winkel des äußeren Magnetfeldes. Die Winkelabhängigkeit steht in Übereinstimmung mit der Signalverschiebung bei 295 bzw. 77 K, die größten g-Werte werden $\perp$ c, die kleinsten $\parallel$ c beobachtet. Der Resonanzbereich besitzt entlang der kristallographischen Achsen die geringste Ausdehnung. Der Mittelpunkt aller Signale liegt $\parallel$ c bei $g = 1{,}74_2$, $\perp$ c bei $g = 2{,}50_2$ in Übereinstimmung mit den g-Werten des EPR-Pulverspektrums bei 4,2 K. Die Erwärmung der untersuchten Kristalle auf 77 K führte wieder zu einer einzelnen symmetrischen Resonanzlinie. Die beobachtete Signalaufspaltung bei 4,2 K ist daher nicht auf die Zerstörung der Kristallstruktur beim Abkühlen zurückzuführen, sondern muß durch die Ausbildung kleiner ferromagnetischer Bereiche verursacht sein.

Die starke Änderung der g-Werte zwischen 77 K und 4,2 K ist durch die ferromagnetischen Wechselwirkungen im K_2CuF_4 unterhalb der Ordnungstemperatur

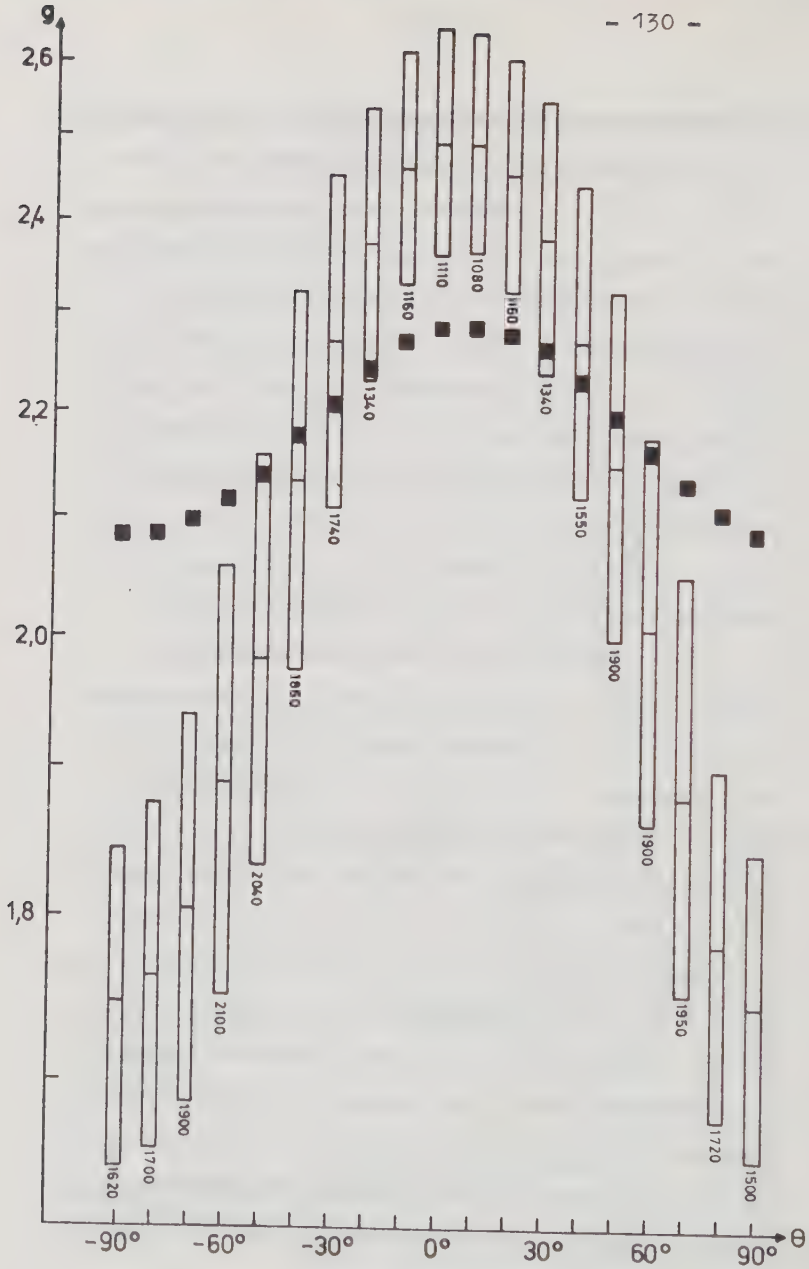


Abbildung 35: Schematische Darstellung der Einkristall-EPR-Spektren des K_2CuF_4

■ Resonanzlinie bei 295 K

□□ Resonanzbereich bei 4,2 K (Zahlen am Rand = Breite in Oe)

T_C = 6,25 K bedingt. Die parallele Kopplung ungepaarter Spins führt zum Aufbau eines inneren Magnetfeldes im Kristallgitter, das parallel, antiparallel oder in einem beliebigen Winkel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet sein kann und zur Verstärkung oder Abschwächung des äußeren Feldes führt. Durch Vergleich der g-Werte bei 295 und 4,2 K kann das Verhältnis zwischen innerem Magnetfeld H^i und äußerem Magnetfeld H abgeschätzt werden. Es gilt:

295 K $$g_{\parallel,\perp} \cdot H_{\parallel,\perp} = \frac{h \cdot \nu_0}{\beta} \qquad (66)$$

4,2 K $$g'_{\parallel,\perp} \cdot (H_{\parallel,\perp} + H^i_{\parallel,\perp}) = \frac{h \cdot \nu_0}{\beta} \qquad (67)$$

Gleichsetzen von (66) und (67) liefert

$$\frac{g_{\parallel,\perp}}{g'_{\parallel,\perp}} - 1 = \frac{H^i_{\parallel,\perp}}{H_{\parallel,\perp}} \qquad (68)$$

Aus den g-Werten der Pulverspektren

295 K: $g_\parallel = 2{,}09_3$ $g_\perp = 2{,}28_8$

4,2 K: $g'_\parallel = 1{,}74_7$ $g'_\perp = 2{,}51_9$

ergibt sich das Verhältnis

$$\frac{H^i_\parallel}{H_\parallel} = + 0{,}19_8 \qquad \frac{H^i_\perp}{H_\perp} = - 0{,}09_8$$

Das innere Magnetfeld ist demzufolge $\parallel$ c etwa doppelt so groß wie senkrecht c. Dieses Ergebnis entspricht dem Verhältnis der d-Elektronendichten in der c - Richtung zu einer beliebigen Richtung der (001) - Ebene.

6. Zusammenfassung und Diskussion

6.1. Ergebnisse der Untersuchungen der Komplexe $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$

Die röntgenographischen und spektroskopischen Untersuchungen der Komplexe $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$ mit $X^- = BF_4^-$, PF_6^-, ClO_4^-, ClO_3^-, NO_3^- führten zu folgenden Ergebnissen:

Alle genannten Verbindungen kristallisieren in einer rhomboedrischen Elementarzelle, die eine nahezu kubisch primitive Anordnung von $Cu(\underline{O}NC_5H_5)_6$ - Oktaedern enthält. Diese Oktaeder sind auf Grund des Jahn-Teller-Effektes nahezu tetragonal geweitet. Bei Raumtemperatur erfolgt ein schneller dynamischer Wechsel der langen Oktaederachsen in allen drei Raumrichtungen, so daß röntgenographisch und EPR-spektroskopisch im zeitlichen Mittel unverzerrte Oktaeder beobachtet werden. Temperaturerniedrigung führt zu einem Phasenübergang, durch den die dynamische Verzerrung in eine statische umgewandelt wird. In der Verbindung $Cu(C_5H_5NO)_6(BF_4)_2$ liegt dieser Umwandlungspunkt bei etwa 90 K, in den Komplexen mit $X^- = ClO_4^-$, ClO_3^-, NO_3^- zwischen 77 K und 4,2 K. In Analogie zu den Beobachtungen an Kristallen der Verbindung $Cu(en)_3SO_4$ [63] ist diese Phasenumwandlung mit der Aufspaltung in drei etwa gleichgroße Domänen verbunden. Innerhalb jeder Domäne der Verbindung $Cu(C_5H_5NO)_6(BF_4)_2$ liegen tetragonal geweitete CuL_6-Oktaeder (möglicherweise

mit schwacher orthorhombischer Komponente) in ferrodistortiver Ordnung vor. Diese Ordnung ist über ein einfaches Superaustauschmodell korrelierbar mit der magnetischen Struktur der Verbindung. Der ferrodistortiven Ordnung entspricht die Ausrichtung aller vollbesetzten d_{z^2} - Orbitale der Cu^{2+} - Ionen in einer Kristallrichtung, wogegen in der dazu senkrechten Ebene nur halbbesetzte $d_{x^2-y^2}$ - Orbitale auftreten. Die Wechselwirkung der $d_{x^2-y^2}$ - Orbitale führt, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen magnetischer Untersuchungen an dieser Verbindung [61] , zu planarem Antiferromagnetismus, wenn man annimmt, daß über die Liganden ein Spinaustausch stattfindet (vgl. Abb.20).

Innerhalb der Domänen der Verbindungen $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$ mit $X^- = ClO_4^-$, ClO_3^-, NO_3^- liegen ebenfalls tetragonal geweitete CuL_6-Oktaeder (möglicherweise mit geringer orthorhombischer Komponente) vor. Die Oktaeder sind in diesen Komplexen antiferrodistortiv geordnet, d.h. innerhalb einer Ebene sind kurze und lange Cu-L-Abstände gekoppelt, in der dazu senkrechten Richtung treten nur kurze Abstände auf. Die Anwendung des Superaustauschmodelles liefert daher in einer Richtung Wechselwirkungen zwischen halbbesetzten $d_{x^2-y^2}$ - Orbitalen, die zu linearem Antiferromagnetismus führen. Darüber hinaus sollten in der Ebene zwischen den halbbesetzten $d_{x^2-y^2}$ - und den vollbesetzten d_{z^2} - Orbitalen schwächere ferromagnetische Kopplungen auftreten (vgl. Abb. 20). An der Verbindung $Cu(C_5H_5NO)_6(ClO_4)_2$ wurden derartige magnetische Eigenschaften beobachtet [61] ,

für die Verbindungen $Cu(C_5H_5NO)_6(ClO_4)_2$ und $Cu(C_5H_5NO)_6(NO_3)_2$ können sie auf Grund der Untersuchungsergebnisse dieser Arbeit mit einiger Sicherheit vorausgesagt werden. Ein gleichartiger Zusammenhang zwischen kooperativer Jahn-Teller-Ordnung und magnetischer Struktur, wie er hier an den Pyridin-N-oxid-Komplexen beobachtet wurde, ist von den Nitrokomplexen $A^I_2Me^{II}Cu(NO_2)_6$ [A^I = K, Rb, Tl, Cs; Me^{II} = Ca, Sr, Ba, Pb] bekannt, die in der Elpasolith-Struktur kristallisieren: In den Erdalkali-Verbindungen liegen geweitete CuN_6-Oktaeder in ferrodistortiver Ordnung vor; dementsprechend zeigt $K_2BaCu(NO_2)_6$ bei sehr niedrigen Temperaturen planaren Antiferromagnetismus. Die Tieftemperaturmodifikation der Verbindung $K_2PbCu(NO_2)_6$ enthält geweitete CuN_6-Oktaeder in antiferrodistortiver Ordnung und verhält sich bei Temperaturen $\lesssim 3$ K wie ein linearer Antiferromagnet [65,66,67].

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse stellen somit den Zusammenhang zwischen der Orientierung der CuO_6-Oktaeder und der magnetischen Struktur der Pyridin-N-oxid-Komplexe her. Sie stehen jedoch im Widerspruch zu den bislang bekannten EPR-spektroskopischen Untersuchungen des stöchiometrischen Fluoroborat- und Perchloratkomplexes (vgl. Tab. 12). Die beobachteten kooperativen Wechselwirkungen, die zur ferrodistortiven bzw. antiferrodistortiven Ordnung der Oktaeder führen, treten bei wesentlich höheren Temperaturen auf als die entsprechenden magnetischen Wechselwirkungen. Da die einzelnen Oktaeder nicht über gemeinsame Liganden verknüpft sind, wie etwa im Fall der Perowskit-, Elpaso-

lith- oder K_2NiF_4-Struktur, ist die Ausbildung derartiger Wechselwirkungen innerhalb des Gitterverbandes erheblich erschwert. Es ist nicht auszuschließen, daß das Anion X^- dabei eine entscheidende Rolle spielt, da die einzige untersuchte Verbindung, die eine ferrodistortive Ordnung ausbildet, ein sauerstoff-freies Anion besitzt, das zudem innerhalb des Gitterverbandes in zwei unterschiedlichen Orientierungen vorliegt.

Die mit dem Übergang zu statisch verzerrten CuL_6-Oktaedern verbundene Aufspaltung in drei äquivalent besetzte Domänen könnte durch folgenden Mechanismus hervorgerufen werden: Bei hohen Temperaturen liegen dynamisch Jahn-Teller-verzerrte Oktaeder vor, deren Schwingungen innerhalb des Gitterverbandes voneinander weitgehend unabhängig sind, d.h. die einzelnen in x-, y- oder z-Richtung geweiteten Oktaeder liegen statistisch verteilt vor. Temperaturerniedrigung führt zunächst dazu, daß "Cluster" entstehen, in denen die Schwingungen kooperativ gekoppelt und bei weiterer Temperaturerniedrigung "eingefroren" werden. Da die Kristallstruktur keine Vorzugsrichtung für die Verzerrung der Oktaeder vorgibt, ermöglicht es dieser Mechanismus, daß über weite Temperaturbereiche die Gitterstruktur der Hochtemperaturphase ohne Phasenumwandlung erhalten bleibt.

6.2. Zusammenfassung und Diskussion der Untersuchungen der Mischkristalle $A_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$

Die kristallographischen, ligandenfeld- und EPR-spektroskopischen Untersuchungen an Mischkristallen $A_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ (A = K, Rb; $0{,}00 \leq x \leq 1{,}00$) führten zu folgenden Resultaten:

Die Mischkristallbildung ist in allen untersuchten Systemen im Rahmen der gewählten Schrittweite von x lückenlos.

Die Verbindung K_2CuF_4 kristallisiert in einer tetragonalen Überstrukturzelle des K_2NiF_4-Gitters (bzw. K_2ZnF_4-Gitters), in der orthorhombisch verzerrte CuF_6-Oktaeder in antiferrodistortiver Ordnung vorliegen. Neutronenbeugungs-Pulveruntersuchungen ergaben, daß parallel zur kristallographischen c-Richtung nur "mittlere" Cu-F-Abstände (195 pm) auftreten, in der Ebene $\perp$ c kurze (186 pm) und lange (228 pm) Abstände alternieren. Ligandenfeld- und EPR-spektroskopische Untersuchungen des K_2CuF_4 zeigen ebenfalls, daß eine derartige Anordnung der Oktaeder innerhalb der Kristalle vorliegt. Die aus Neutronenbeugungsdaten ermittelte orthorhombische Komponente der Verzerrung scheint jedoch zu groß zu sein.

Der sukzessive Einbau von Cu^{2+}-Ionen in das K_2ZnF_4-Gitter, das tetragonal gestauchte Oktaederlücken vorgibt, führt zu folgenden Ergebnissen:

Die Gitterkonstante a, die ein direktes Maß der mittleren Cu-F-Abstände in der Ebene $\perp$c darstellt, nimmt mit zunehmendem Kupfergehalt zu und zwar im Bereich $x > 0{,}45$ in stärkerem Maße als im Bereich

$x \lesssim 0{,}45$. Gleichzeitig nehmen die Gitterkonstante c und das Verhältnis c/a linear ab. Wie der Vergleich mit der entsprechenden Mischkristallreihe $K_2Zn_{1-x}Ni_xF_4$ zeigt, sind diese Veränderungen nicht auf den Einbau des geringfügig kleineren Cu^{2+}-Ions in das K_2ZnF_4 - Gitter zurückzuführen, sondern müssen durch Änderung der Abstandsverhältnisse innerhalb der CuF_6-Oktaeder hervorgerufen werden. Im Bereich $x \lesssim 0{,}45$ ist die durch das K_2ZnF_4 vorgegebene Stauchung der Oktaederlücke ein energetisch wirksamer Faktor und der Kontakt zwischen den einzelnen Kupferpolyedern ist durch zwischengelagerte Zn^{2+}-Ionen unterbrochen. Die tetragonale bzw. orthorhombische Jahn-Teller-Verzerrung der CuF_6-Oktaeder ist daher in diesem Bereich wesentlich kleiner als im K_2CuF_4. Für $x \gtrsim 0{,}45$ sind dagegen Wechselwirkungen zwischen den Kupferpolyedern möglich, die zu einer starken kooperativen Jahn-Teller-Verzerrung führen. Die Beobachtungen der röntgenographischen Untersuchungen werden durch die Ligandenfeldspektren bestätigt. Während der Ligandenfeldparameter Δ, der ein Maß für den mittleren Abstand zwischen Zentralatom und Liganden darstellt, im gesamten Mischkristallbereich nahezu konstant bleibt, wachsen die Parameter δ_1 und δ_2, die das Ausmaß der tetragonalen Verzerrung widerspiegeln, zwischen $x = 0{,}01$ und $x = 1{,}00$ um etwa 30% an. Auch EPR-spektroskopisch ist der Übergang von isolierten zu antiferrodistortiv gekoppelten Koordinationspolyedern gut zu beobachten. Im Bereich $x \lesssim 0{,}10$ ist der durch das K_2ZnF_4-Gitter vorgegebene "strain" voll wirksam, jedoch reicht er nicht aus, den

Jahn-Teller-Effekt der Cu^{2+}-Ionen "in der tetragonalen Stauchung einrasten zu lassen". Der elektronische Grundzustand der Kupferionen ist über den Winkel $\varphi = 180^{\circ} \pm 2\alpha$ delokalisiert, so daß die gestauchte Konfiguration einem zeitlichen Mittelwert entspricht. Die untere Potentialfläche der Jahn-Teller-Kopplung, deren Struktur durch das Verhältnis Q zwischen vorgegebenem "strain" und nichtlinearer Jahn-Teller-Kopplung bestimmt wird, ist im Bereich $x \leq 0{,}10$ durch zwei Minima bei $180^{\circ} \pm 2\alpha$ gekennzeichnet, die durch einen flachen energetischen Sattelpunkt bei 180° getrennt sind. Die Nullpunktsenergie der Einzeloktaeder reicht jedoch aus, diese Potentialschwelle zu überwinden und führt zur Delokalisation über den gesamten Winkelbereich $4[\alpha]_g$. Im Falle der kleinsten Kupferkonzentration hat dieser Bereich bei 4,2 K eine Ausdehnung von $4[\alpha]_g \approx 50^{\circ} - 80^{\circ}$. Temperaturerhöhung führt zur Anhebung auf höhere Schwingungsniveaus und ist mit einer Vergrößerung des Delokalisationswinkels $[\alpha]_g$ verknüpft. Die Ligandenfeldspektren dieses Mischkristallbereiches zeigen bei Raumtemperatur daher das für tetragonal geweitete Oktaeder üblicher Weise beobachtete Erscheinungsbild, da die Elektronenübergänge aus den Umkehrpunkten der Delokalisationsschwingung erfolgen und nicht dem zeitlichen Mittel der elektronischen Konfiguration entsprechen.
Der Konzentrationsbereich $0{,}10 \leq x \leq 0{,}45$ bildet den Übergang zwischen "delokalisiert" gestauchten und "elastisch- und austauschgekoppelten" statisch geweiteten Oktaedern. Mit zunehmendem x verändert sich die untere Potentialfläche infolge fallender Q-Quotienten derart, daß eine

Verschiebung der Potentialminima in Richtung auf $\varphi = 120^{\circ}$ bzw. 240° eintritt. Gleichzeitig wird die Energiebarriere zwischen diesen Minima erhöht. Für $x \approx 0{,}20$ besitzt noch ein Teil der Oktaeder bei Temperaturen $T \geq 100$ K eine Schwingungsenergie, die zur Überwindung des Potentialsattels ausreicht und liegt daher delokalisiert vor. Für höhere Kupferkonzentrationen werden dagegen CuF_6-Oktaeder in austauschgekoppelten Teilgittern beobachtet. Da auch innerhalb der von den Teilgittern besetzten Minima unterschiedliche Schwingungszustände auftreten können, zeigen die EPR-spektroskopischen g-Werte und die daraus ermittelten Winkel $\varphi = 180^{\circ} \pm 2[\alpha]_g$ ebenfalls eine deutliche Temperaturabhängigkeit (vgl. Einkristalluntersuchung der Verbindung $K_2Zn_{0,74}Cu_{0,26}F_4$, Tab. 16). Im oberen Teil des Übergangsbereiches ($x \approx 0{,}40$) liegen "Cluster" antiferrodistortiv gekoppelter, geweiteter CuF_6-Oktaeder vor, die sich bei weiterer Erhöhung der Kupferkonzentration vergrößern. Für $x \geq 0{,}45$ schließlich werden EPR-Spektren beobachtet, die dem reinen K_2CuF_4 entsprechen.

Die für die Mischkristallreihe $K_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ ermittelten Ergebnisse gelten analog für die Mischkristallreihe $Rb_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$. Die durch das Wirtsgitter Rb_2ZnF_4 vorgegebene Stauchung der Oktaederlücke scheint jedoch geringer, da der Übergang von gekoppelten zu isolierten Oktaedern und zur "dynamisch gestauchten" Konfiguration bei vergleichsweise kleineren Werten x erfolgt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Mischkristallreihen $A_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ stehen im Einklang mit den Beobach-

tungen an der Mischkristallreihe $Ba_2Zn_{1-x}Cu_xF_6$ [40]. Da das Wirtsgitter Ba_2ZnF_6 eine wesentlich stärker gestauchte Oktaederlücke vorgibt (Zn-F-Abstände: 2 x 196 pm, 4 x 205 pm) als das Wirtsgitter K_2ZnF_4 (2 x 197 pm, 4 x 200 pm), gelang es in dieser Mischkristallreihe für Konzentrationen $x < 0,30$ den Jahn-Teller-Effekt der Cu^{2+}-Ionen in der tetragonalen Stauchung zu stabilisieren. Dabei wurden EPR-Spektren mit $g_{\parallel} \leq 2,00$ entsprechend Gleichung (38) beobachtet. Erst im Konzentrationsbereich $0,30 < x < 0,45$ traten EPR-Signale auf, die denjenigen entsprechen, die in den Mischkristallen $A_2Zn_{1-x}Cu_xF_4$ bei kleinsten Kupferkonzentrationen gefunden wurden.

7. Anhang

7.1. Ausgangsverbindungen

Zur Darstellung der Verbindungen $Cu(C_5H_5NO)_6X_2$ und der Mischkristalle wurden Substanzen folgender Herkunft und Reinheit verwendet:

Firma Merck

$CuSO_4 \cdot 6\ H_2O$ p.a., $Ba(ClO_4)_2$ p.a., $Ba(ClO_3)_2$ p.a., Rb_2SO_4 p.a.

Riedel de Haen AG

K_2SO_4 p.a., $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$ p.a., $NiSO_4 \cdot 6\ H_2O$ p.a., CuO p.a., HBF_4 32% chem. rein, KPF_6, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3\ H_2O$, $Cu(CO_3) \cdot Cu(OH)_2 \cdot 1/2\ H_2O$ chem. rein

EGA - Chemie

Pyridin-N-oxid C_5H_5NO 98%

7.2. Spektroskopische Geräte und Meßbedingungen

Röntgenographische Untersuchungen

Röntgen-Zählrohr-Diffraktometer der Firma Philipps mit xy-Schreiber, Cu Kα - Strahlung

Meßbereich $2\theta = 8^\circ - 65^\circ$

Eichung: Goldpulver intern

Guinier-Simon-Kamera der Firma Enraf Nonius mit Hoch- und Tieftemperaturzusatz, Cu Kα - Strahlung

Präzession-Kamera der Firma Enraf Nonius, Mo Kα

Weissenberg-Kamera der Firma Enraf Nonius, Cu Kα

Ligandenfeldspektren

Spektralphotometer PMQ II der Firma Zeiss mit Remissionsansatz RA 2 (Infrasil-Optik) und Tieftemperaturzusatz für Messungen bei 4,2 K

Meßbereich: 4000 - 30000 cm^{-1}

Weiß-Standard: Sr_2ZnTeO_6 (4000 - 12000 cm^{-1})

MgO geglüht (6000 - 30000 cm^{-1})

Die Remissionswerte wurden nach Schuster-Kubelka-Munk in Absorptionswerte lg k/s umgerechnet.

Spektralphotometer DMR 21 der Firma Zeiss

Meßbereich: 4000 - 30000 cm^{-1}

Weiß-Standard: $BaSO_4$

EPR-Spektren

EPR-Spektrometer E 15 der Firma Varian

Meßbereich: Q-Band, ν_o = 34,5 - 35,5 GHz

Magnetfeld H: 0 - 24500 Oe

Eichung: DPPH intern ($g_{DPPH} = 2{,}003_7$)

Zusatz für Messungen bei variabler Temperatur (150 - 450 K) und in flüssigem Helium (4,2 K)

7.3. Röntgen-Pulverdiffraktogramme der untersuchten Verbindungen

Zur Auswertung der Pulverdiffraktogramme wurde das FORTRAN-Programm GIT2 verwendet. Die aufgeführten Computer-Ausdrucke enthalten folgende Angaben:

Zeile 1: Verbindung, Angaben zur Darstellung, Eichung

Zeile 2: Gitterkonstanten [Å], Verhältnis c/a, Volumen der Elementarzelle [Å^3]

Zeile 3: Winkel α, β, γ

Zeile 4: Wellenlänge der Röntgenstrahlung [Å], Symmetriezahl

Zeile 5 ff: hkl-Werte der Reflexe, gefundene und berechnete 2θ-Werte, $\sin^2\theta$ (gefunden, berechnet), Differenz[$\sin^2\theta$(gef) - $\sin^2\theta$(ber)]$\cdot 10^4$ = DELTA

K 2 CU F4 AUS SULFAT, EICHUNG AU

GITTERKONSTANTEN
A 4.1488 B 4.1488 C 12.7257 C/A 3.0674 ZVOL 219.0362
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
LAM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA
0	0	2	13.89	13.91	.01462	.01465	0
1	0	1	22.50	22.53	.03806	.03813	0
1	0	3	30.10	30.11	.06742	.06744	0
1	1	0	30.44	30.45	.06892	.06894	0
1	0	5	41.60	41.60	.12610	.12606	0
1	1	4	41.83	41.86	.12744	.12755	-1
0	0	6	42.57	42.59	.13177	.13189	-1
2	0	0	43.58	43.60	.13779	.13787	0
2	0	2	45.97	45.98	.15248	.15253	0
2	1	1	49.62	49.62	.17607	.17601	0
1	1	6	53.24	53.25	.20077	.20083	0
2	1	3	53.89	53.89	.20533	.20539	0
0	0	8	57.94	57.93	.23450	.23447	1
2	1	5	61.84	61.83	.26403	.26393	0
2	0	6	62.57	62.59	.26967	.26976	0
2	2	0	63.36	63.36	.27591	.27595	0

ZAHL DER REFLEXE 16
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

K2 ZN0,27 CU0,73 F4 AUS SULFAT, EICHUNG AU

GITTERKONSTANTEN
A 4.1201 B 4.1201 C 12.8273 C/A 3.1134 ZVOL 217.7425
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
LAM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA
0	0	2	13.78	13.80	.01439	.01442	0
1	0	1	22.62	22.65	.03846	.03856	0
1	0	3	30.10	30.10	.06742	.06743	0
1	1	0	30.64	30.67	.06981	.06990	0
1	0	5	41.44	41.43	.12518	.12509	0
1	1	4	41.84	41.86	.12749	.12759	0
0	0	6	42.25	42.24	.12989	.12981	0
2	0	0	43.93	43.92	.13991	.13980	1
2	0	2	46.24	46.25	.15418	.15423	0
2	1	1	49.99	49.97	.17854	.17836	1
1	1	6	53.10	53.09	.19979	.19971	0
2	1	3	54.19	54.16	.20745	.20720	2
2	1	5	61.94	61.96	.26480	.26490	0
2	0	6	62.54	62.57	.26943	.2696	-1
2	2	0	63.83	63.85	.27948	.27960	-1

ZAHL DER REFLEXE 15
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

K2 ZN0,51 CU0,49 F4 AUS SULFAT, EICHUNG AU

GITTERKONSTANTEN
A 4.0950 B 4.0950 C 12.9154 C/A 3.1540 ZVOL 216.5756
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
LAM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA
0	0	2	13.70	13.71	.01423	.01423	0
1	0	1	22.76	22.77	.03893	.03894	0
1	0	3	30.10	30.10	.06742	.06739	0
1	1	0	30.85	30.86	.07074	.07075	0
1	0	5	41.29	41.29	.12431	.12430	0
1	1	4	41.88	41.87	.12773	.12767	0
0	0	6	41.97	41.94	.12825	.12804	2
2	0	0	44.26	44.20	.14191	.14152	3
2	0	2	46.48	46.49	.15570	.15577	0
1	1	6	52.95	52.96	.19874	.19881	0
2	1	3	54.40	54.40	.20804	.20899	0
2	1	5	62.03	62.09	.26550	.26608	-3
2	0	6	62.56	62.56	.26959	.26956	0

ZAHL DER REFLEXE 13
MAXIMALE ABWEICHUNG 3

K2 ZN0,54 CU0,46 F4 AUS SULFAT, EICHUNG AU

GITTERKONSTANTEN
A 4.0918 B 4.0918 C 12.9358 C/A 3.1614 ZVOL 216.5771
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
LAM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA
0	0	2	13.65	13.68	.01412	.01418	0
1	0	1	22.76	22.78	.03893	.03898	0
1	0	3	30.09	30.09	.06738	.06735	0
1	1	0	30.87	30.88	.07083	.07087	0
1	0	5	41.26	41.25	.12414	.12407	0
2	0	0	44.29	44.24	.14209	.14174	3
2	0	2	46.52	46.52	.15595	.15593	0
1	1	6	52.93	52.92	.19860	.19851	0
2	1	3	54.39	54.43	.20887	.20909	-2
2	1	5	62.06	62.08	.26573	.26582	0
2	0	6	62.53	62.54	.26936	.26938	0

ZAHL DER REFLEXE 11
MAXIMALE ABWEICHUNG 3

K2 ZN0,60 CU0,40 F4 AUS SULFAT, EICHUNG AU

GITTERKONSTANTEN
A 4.0858 B 4.0858 C 12.9659 C/A 3.1734 ZVOL 216.4465
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
LAM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA
0	0	2	13.65	13.65	.01412	.01412	0
1	0	1	22.78	22.81	.03900	.03907	0
1	0	3	30.08	30.08	.06734	.06730	0
1	1	0	30.93	30.93	.07110	.07108	0
1	0	5	41.19	41.20	.12373	.12377	0
2	0	0	44.32	44.31	.14223	.14216	1
2	0	2	46.57	46.58	.15627	.15628	0
1	1	6	52.88	52.87	.19826	.19812	1
2	1	3	54.47	54.48	.20944	.20946	0
2	1	5	62.08	62.09	.26598	.26601	0
2	0	6	62.50	62.52	.26913	.26920	0

ZAHL DER REFLEXE 11
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

K2 ZNO,65 CUO,35 F4 AUS SULFAT, EICHUNG AU

GITTERKONSTANTEN
A 4.0830 B 4.0830 C 12.9786 C/A 3.1787 ZVOL 216.3599
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
LAM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA
0	0	2	13.60	13.64	.01402	.01409	0
1	0	1	22.81	22.82	.03910	.03911	0
1	0	3	30.07	30.07	.06729	.06729	0
1	1	0	30.93	30.95	.07110	.07118	0
1	0	5	41.20	41.18	.12379	.12364	1
1	1	4	41.83	41.85	.12744	.12753	0
0	0	6	41.72	41.73	.12680	.12680	0
2	0	0	44.32	44.34	.14228	.14236	0
2	0	2	46.62	46.60	.15658	.15644	1
1	1	6	52.83	52.84	.19791	.19798	0
2	1	3	54.50	54.50	.20965	.20964	0
2	1	5	62.10	62.10	.26603	.26600	0
2	0	6	62.50	62.51	.26913	.26915	0

ZAHL DER REFLEXE 13
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

K2 ZNO,69 CUO,31 F4 AUS SULFAT, EICHUNG AU

GITTERKONSTANTEN
A 4.0799 B 4.0799 C 12.9829 C/A 3.1822 ZVOL 216.1053
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
LAM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA
0	0	2	13.60	13.63	.01402	.01408	0
1	0	1	22.82	22.83	.03914	.03916	0
1	0	3	30.07	30.08	.06729	.06737	0
1	1	0	30.96	30.98	.07124	.07137	0
1	0	5	41.18	41.18	.12368	.12364	0
1	1	4	41.83	41.86	.12744	.12760	-1
0	0	6	41.71	41.71	.12674	.12674	0
2	0	0	44.38	44.37	.14264	.14257	0
2	0	2	46.63	46.64	.15665	.15669	0
1	1	6	52.82	52.85	.19794	.19809	-1
2	1	3	54.52	54.54	.20979	.20989	-1
0	0	8	56.72	56.67	.22563	.22527	3
2	1	5	62.10	62.13	.26603	.26621	-1
2	0	6	62.43	62.53	.26897	.26923	-3
2	2	0	64.60	64.56	.28553	.28514	3

ZAHL DER REFLEX. 15
MAXIMALE ABWEICHUNG 3

K2 ZN0,74 CU0,26 F4 AUS SULFAT, EICHUNG AU

GITTERKONSTANTEN
A 4.0767 B 4.0767 C 13.0110 C/A 3.1915 ZVOL 216.2366
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
AM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA
0	0	2	13.58	13.60	.01398	.01402	0
1	0	1	22.83	22.84	.03917	.03920	0
1	0	3	30.05	30.06	.06721	.06724	0
1	1	0	30.97	31.00	.07128	.07140	-1
1	0	5	41.09	41.12	.12316	.12331	-1
1	1	4	41.83	41.84	.12744	.12747	0
0	0	6	41.58	41.62	.12598	.12617	-1
2	0	0	44.40	44.41	.14276	.14279	0
2	0	2	46.64	46.66	.15671	.15681	-1
2	1	1	50.55	50.51	.18230	.18199	3
1	1	6	52.76	52.79	.19742	.19756	-1
2	1	3	54.56	54.56	.21007	.21003	0
0	0	8	56.58	56.54	.22461	.22430	3
2	1	5	62.10	62.11	.26603	.26611	0
2	0	6	62.47	62.48	.26889	.26896	0
2	2	0	64.61	64.61	.28561	.28558	0

AHL DER REFLEXE 16
AXIMALE ABWEICHUNG 3

K2 ZN0,80 CU0,20 F4 AUS SULFAT, EICHUNG AU

GITTERKONSTANTEN
A 4.0701 B 4.0701 C 13.0255 C/A 3.2003 ZVOL 215.7768
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
AM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA
0	0	2	13.57	13.59	.01396	.01399	0
1	0	1	22.88	22.88	.03934	.03931	0
1	0	3	30.07	30.07	.06729	.06729	0
1	1	0	31.03	31.05	.07155	.07163	0
1	0	5	41.10	41.11	.12322	.12323	0
1	1	4	41.82	41.86	.12738	.12758	-1
0	0	6	41.58	41.57	.12598	.12598	1
2	0	0	44.48	44.49	.14325	.14326	0
2	0	2	46.75	46.73	.15741	.15724	2
2	1	1	50.63	50.59	.18254	.18257	2
1	1	6	52.80	52.78	.19770	.19751	1
2	1	3	54.60	54.63	.21036	.21064	-1
2	1	5	62.16	62.16	.26650	.26649	0
2	0	6	62.48	62.51	.26897	.26914	-1
2	2	0	64.72	64.73	.28648	.28651	0

AHL DER REFLEXE 15
AXIMALE ABWEICHUNG 2

K2 ZN0,84 CU0,16 F4 AUS SULFAT, EICHUNG AU

GITTERKONSTANTEN
A 4.0673 B 4.0673 C 13.0390 C/A 3.2058 ZVOL 215.7021
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
LAM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA
0	0	2	13.57	13.58	.01396	.01396	0
1	0	1	22.88	22.89	.03934	.03935	0
1	0	3	30.08	30.07	.06734	.06727	0
1	1	0	31.09	31.07	.07182	.07173	0
1	0	5	41.08	41.08	.12310	.12310	0
1	1	4	41.83	41.86	.12744	.12756	-1
0	0	6	41.56	41.52	.12587	.12563	2
2	0	0	44.52	44.52	.14350	.14345	0
2	0	2	46.78	46.76	.15760	.15741	1
2	1	1	50.62	50.63	.18277	.18281	0
1	1	6	52.75	52.75	.19735	.19735	0
2	1	3	54.67	54.66	.21086	.21072	1
0	0	8	56.40	56.41	.22330	.22333	0
2	1	5	62.15	62.17	.26642	.26656	-1
2	0	6	62.48	62.50	.26897	.26908	-1
2	2	0	64.77	64.78	.28687	.28691	0

ZAHL DER REFLEXE 16
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

K2 ZN0,92 CU0,08 F4 AUS SULFAT, EICHUNG AU

GITTERKONSTANTEN
A 4.0636 B 4.0636 C 13.0741 C/A 3.2174 ZVOL 215.8859
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
LAM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA
0	0	2	13.53	13.54	.01388	.01389	0
1	0	1	22.91	22.90	.03944	.03940	0
1	0	3	30.04	30.05	.06716	.06717	0
1	1	0	31.09	31.10	.07182	.07189	0
1	0	5	40.99	41.01	.12259	.12270	-1
1	1	4	41.81	41.83	.12732	.12739	0
0	0	6	41.38	41.41	.12483	.12496	-1
2	0	0	44.55	44.56	.14368	.14372	0
2	0	2	46.77	46.79	.15754	.15769	0
2	1	1	50.68	50.68	.18317	.18312	0
1	1	6	52.67	52.68	.19680	.19685	0
2	1	3	54.67	54.68	.21086	.21099	0
0	0	8	56.25	56.24	.22221	.22214	0
2	1	5	62.16	62.15	.26660	.26641	0
2	0	6	62.45	62.45	.26874	.26867	0
2	2	0	64.84	64.85	.28743	.28746	0

ZAHL DER REFLEXE 16
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

GITTERKONSTANTEN
A 4.0570 B 4.0570 C 13.1068 C/A 3.2307 ZVOL 215.7250
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
LAM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA
0	0	2	13.49	13.50	.01379	.01381	0
1	0	1	22.93	22.93	.03951	.03950	0
1	0	3	30.04	30.04	.06716	.06713	0
1	1	0	31.15	31.16	.07209	.07209	0
1	0	5	40.96	40.96	.12242	.12239	0
1	1	4	41.82	41.82	.12738	.12735	0
0	0	6	41.29	41.30	.12431	.12433	0
2	0	0	44.62	44.64	.14411	.14418	0
2	0	2	46.84	46.85	.15798	.15800	0
2	1	1	50.76	50.76	.18371	.18368	0
1	1	6	52.63	52.62	.19652	.19642	0
2	1	3	54.73	54.74	.21128	.21131	0
0	0	8	56.09	56.09	.22105	.22103	0
2	1	5	62.17	62.17	.26657	.26657	0
2	0	6	62.40	62.43	.26835	.26851	-1
2	2	0	64.97	64.96	.28845	.28837	0

ZAHL DER REFLEXE 16
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

K2 ZN F4 AUS SULFAT, EICHUNG AU

GITTERKONSTANTEN
A 4.0562 B 4.0562 C 13.1072 C/A 3.2314 ZVOL 215.6490
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
LAM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA
0	0	2	13.49	13.50	.01379	.01381	0
1	0	1	22.91	22.94	.03944	.03951	0
1	0	3	30.04	30.04	.06716	.06714	0
1	1	0	31.16	31.16	.07214	.07212	0
1	0	5	40.95	40.96	.12236	.12239	0
1	1	4	41.81	41.82	.12732	.12737	0
0	0	6	41.28	41.30	.12425	.12432	0
2	0	0	44.62	44.65	.14411	.14424	-1
2	0	2	46.85	46.86	.15804	.15805	0
2	1	1	50.77	50.77	.18378	.18375	0
1	1	6	52.60	52.62	.19631	.19644	-1
2	1	3	54.75	54.75	.21143	.21138	0
0	0	8	56.10	56.09	.22113	.22102	1
2	1	5	62.18	62.16	.26665	.26653	0
2	0	6	62.43	62.43	.26858	.26856	0
2	2	0	64.98	64.98	.28853	.28849	0

AHL DER REFLEXE 16
AXIMALE ABWEICHUNG 1

RB2 CU F4 AUS SULFAT, EICHUNG AU

GITTERKONSTANTEN
A 4.2471 B 4.2471 C 13.3198 C/A 3.1362 ZVOL 240.3646
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
LAM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA
0	0	2	13.26	13.29	.01333	.01338	0
1	0	1	21.93	21.95	.03618	.03623	0
0	0	4	26.75	26.75	.05351	.05350	0
1	0	3	29.06	29.07	.06294	.06299	0
1	1	0	29.74	29.73	.06586	.06578	0
1	1	2	32.70	32.69	.07924	.07916	0
1	0	5	39.92	39.92	.11653	.11649	0
1	1	4	40.42	40.41	.11934	.11929	0
0	0	6	40.61	40.61	.12042	.12039	0
2	0	0	42.54	42.54	.13160	.13156	0
2	0	2	44.76	44.76	.14497	.14494	0
1	1	6	51.13	51.13	.18622	.18617	0
2	1	3	52.35	52.35	.19458	.19455	0
1	0	7	52.66	52.67	.19673	.19675	0
0	0	8	55.10	55.12	.21393	.21402	0
2	1	5	59.75	59.75	.24811	.24805	0
2	0	6	60.26	60.26	.25197	.25195	0
2	2	0	61.72	61.73	.26311	.26312	0
2	2	2	63.43	63.45	.27635	.27650	-1
1	1	8	63.87	63.88	.27980	.27980	0

ZAHL DER REFLEXE 20
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

RB2 ZN0,50 CU0,50 F4 AUS SULFAT, EICHUNG AU

GITTERKONSTANTEN
A 4.1771 B 4.1771 C 13.5325 C/A 3.2397 ZVOL 236.1127
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
LAM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA
0	0	2	13.07	13.08	.01295	.01296	0
1	0	1	22.19	22.26	.03703	.03724	-2
0	0	4	26.33	26.33	.05187	.05184	0
1	0	3	29.11	29.12	.06316	.06316	0
1	1	0	30.20	30.24	.06796	.06801	-1
1	1	2	33.04	33.07	.08085	.08097	-1
1	1	4	40.49	40.51	.11974	.11984	-1
2	0	0	43.30	43.29	.13611	.13601	1
2	0	2	45.42	45.41	.14905	.14897	0
2	0	4	51.37	51.37	.18786	.18785	0
1	1	6	50.91	50.90	.18473	.18464	0
2	1	3	53.02	53.02	.19923	.19917	0
2	0	6	60.34	60.35	.25257	.25264	0

ZAHL DER REFLEXE 13
MAXIMALE ABWEICHUNG 2

RB2 ZN0,75 CU0,25 F4 AUS SULFAT, EICHUNG AU

GITTERKONSTANTEN
A 4.1470 B 4.1470 C 13.6499 C/A 3.2915 ZVOL 234.7497
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
LAM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA
0	0	2	12.95	12.97	.01272	.01274	0
0	0	4	26.07	26.09	.05087	.05095	0
1	0	3	29.11	29.11	.06316	.06316	0
1	1	0	30.46	30.46	.06901	.06900	0
1	1	2	33.21	33.23	.08167	.08173	0
1	1	4	40.51	40.53	.11985	.11994	0
2	0	0	43.64	43.62	.13815	.13799	1
1	1	6	50.77	50.75	.18378	.18363	1
2	1	3	53.28	53.30	.20105	.20115	0
2	0	6	60.34	60.35	.25257	.25262	0

ZAHL DER REFLEXE 10
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

RB2 ZN0,90 CU0,10 F4 AUS SULFAT, EICHUNG AU

GITTERKONSTANTEN
A 4.1420 B 4.1420 C 13.6811 C/A 3.3030 ZVOL 234.7197
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
LAM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIOGEF	SIOBER	DELTA
0	0	2	12.93	12.94	.01268	.01268	0
0	0	4	26.03	26.03	.05072	.05072	0
1	0	3	29.12	29.10	.06320	.06311	0
1	1	0	30.49	30.50	.06914	.06916	0
1	1	2	33.22	33.25	.08171	.08184	-1
1	1	4	40.52	40.52	.11991	.11988	0
2	0	0	43.65	43.67	.13821	.13832	-1
2	0	2	45.75	45.74	.15110	.15100	1
1	1	6	50.68	50.70	.18317	.18327	0
2	1	3	53.32	53.34	.20133	.20143	-1
2	2	0	63.48	63.47	.27674	.27665	0
1	1	8	62.63	62.64	.27207	.27201	0

ZAHL DER REFLEXE 12
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

RB2 ZN0,99 CU0,01 F4 AUS SULFAT, EICHUNG 4U

GITTERKONSTANTEN
A 4.1356 B 4.1356 C 13.6998 C/A 3.3126 ZVOL 234.3088
AL 90.000 BE 90.000 GA 90.000
LAM 1.54050 SZ 2

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA
0	0	2	12.91	12.92	.01264	.01264	0
0	0	4	26.00	26.00	.05060	.05058	0
1	0	3	29.13	29.11	.06324	.06314	1
1	1	0	30.55	30.55	.06941	.06938	0
1	1	2	33.28	33.29	.08200	.08202	0
1	0	5	39.43	39.42	.11380	.11372	0
1	1	4	40.53	40.53	.11997	.11995	0
0	0	6	39.43	39.43	.11380	.11380	0
2	0	0	43.74	43.74	.13876	.13875	0
2	0	2	45.79	45.80	.15135	.15140	0
2	0	4	51.61	51.59	.18949	.18933	1
2	1	3	53.40	53.41	.20189	.20189	0
1	0	7	51.61	51.63	.18949	.18958	0
2	1	5	60.33	60.33	.25250	.25247	0
2	0	6	60.33	60.34	.25250	.25255	0
2	2	0	63.57	63.58	.27745	.27751	0
1	1	8	62.83	62.84	.27168	.27169	0

ZAHL DER REFLEXE 17
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

CU C5H5NC 6 BF4 2

GITTERKONSTANTEN
A 12.5531 B 12.5531 C 18.9642 C/A 1.5107 ZVOL 2587.9287
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA
1	0	1	9.36	9.37	.00666	.00667	0
1	0	2	12.34	12.38	.01155	.01162	0
1	1	0	14.11	14.10	.01509	.01506	0
2	0	2	18.77	18.81	.02659	.02668	0
1	1	3	19.88	19.92	.02980	.02991	-1
2	1	1	22.12	22.12	.03690	.03679	0
2	1	2	23.59	23.58	.04178	.04174	0
3	0	0	24.55	24.55	.04520	.04518	0
3	0	3	28.36	28.37	.06001	.06003	0
2	0	5	28.69	28.68	.06148	.06132	0

ZAHL DER REFLEXE 10
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

CU C5H5NC 6 PF6 2

GITTERKONSTANTEN
A 12.7867 B 12.7867 C 19.5020 C/A 1.5252 ZVOL 2761.3191
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA
1	0	1	9.16	9.18	.00638	.00640	0
1	0	2	12.09	12.09	.01109	.01108	0
1	1	0	13.88	13.84	.01460	.01451	0
2	0	1	16.65	16.63	.02096	.02091	0
2	0	2	18.43	18.42	.02564	.02559	0
1	1	3	19.45	19.46	.02853	.02855	0
1	0	4	19.88	19.88	.02980	.02980	0
2	1	1	21.69	21.70	.03540	.03543	0
2	1	2	23.10	23.11	.04009	.04011	0
3	0	0	24.08	24.09	.04351	.04354	0

ZAHL DER REFLEXE 10
MAXIMALE ABWEICHUNG 0

CU C5H5NO 6 CLO4 2

GITTERKONSTANTEN
A 12.5179 B 12.5179 C 19.0433 C/A 1.5213 ZVOL 2584.1826
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA
1	0	1	9.38	9.38	.00669	.00668	0
1	0	2	12.35	12.37	.01157	.01159	0
1	1	0	14.13	14.14	.01513	.01514	0
2	0	1	17.01	17.00	.02187	.02183	0
2	0	2	18.81	18.83	.02670	.02674	0
1	1	3	19.91	19.91	.02989	.02987	0
1	0	4	20.36	20.36	.03124	.03122	0
2	1	1	22.17	22.18	.03697	.03697	0
2	1	2	23.62	23.62	.04189	.04188	0
3	0	0	24.62	24.62	.04545	.04543	0
3	0	3	28.39	28.40	.06013	.06016	0

ZAHL DER REFLEXE 11
MAXIMALE ABWEICHUNG 0

CU C5H5NO 6 NO3 2

GITTERKONSTANTEN
A 12.6319 B 12.6319 C 18.0332 C/A 1.4276 ZVOL 2491.9023
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA
1	0	1	9.36	9.45	.00666	.00678	-1
1	0	2	12.72	12.72	.01227	.01226	0
1	1	0	14.06	14.01	.01498	.01487	1
2	0	2	18.95	18.97	.02710	.02713	0
1	1	3	20.39	20.38	.03133	.03129	0
2	1	1	22.04	22.04	.03654	.03653	0
2	1	2	23.64	23.66	.04196	.04200	0

ZAHL DER REFLEXE 7
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

CU C5H5NO 6 CLO3 2

GITTERKONSTANTEN
A 12.7323 B 12.7323 C 18.0497 C/A 1.4176 ZVOL 2533.9866
AL 90.000 BE 90.000 GA 120.000
LAM 1.54050 SZ 3

H	K	L	2THGEF	2THBER	SIQGEF	SIQBER	DELTA
1	0	1	9.39	9.40	.00670	.00670	0
1	0	2	12.66	12.67	.01216	.01216	0
1	1	0	13.89	13.90	.01462	.01464	0
2	0	1	16.85	16.80	.02147	.02134	1
2	0	2	18.94	18.85	.02679	.02680	0
2	1	1	21.86	21.87	.03595	.03598	0
2	1	2	23.51	23.50	.04150	.04144	0
3	0	0	24.20	24.20	.04394	.04392	0
3	1	2	30.83	30.85	.07065	.07072	0

ZAHL DER REFLEXE 9
MAXIMALE ABWEICHUNG 1

Röntgen-Pulverdiffraktogramm des Fluorierungsprodukte der Verbindung $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$

Aufnahmebereich $2\theta = 10^\circ$ bis $2\theta = 60^\circ$; Cu Kα, $\lambda = 154{,}05$ pm

ohne Eichung

2θ	rel. Int.	Verbindung	h k l
18,05	35	K_3CuF_6	1 1 1
20,80	15	K_3CuF_6	2 0 0
21,45	25	$KCuF_3$	1 1 0
21,80	10	?	
22,60	10	$KCuF_3$	0 0 2
29,65	100	K_3CuF_6	2 2 0
30,50	35	$KCuF_3$	2 0 0
31,30	60	$KCuF_3$	1 1 2
34,50	5	?	
34,95	5	K_3CuF_6	3 1 1
36,50	10	K_3CuF_6	2 2 2
37,50	5	?	
38,35	10	$KCuF_3$	2 0 2
39,05	5	?	
42,30	25	K_3CuF_6	4 0 0
42,50	35	?	
43,65	35	$KCuF_3$	2 2 0
44,40	20	?	
46,20	15	$KCuF_3$	0 0 4
52,65	20	K_3CuF_6	4 2 2
54,75	15	$KCuF_3$	3 1 2
56,00	5	K_3CuF_6	5 1 1
56,30	15	$KCuF_3$	2 0 4

Literaturverzeichnis

1.) H.A.Jahn, E.Teller
Proc. Roy. Soc. A 161, 220 (1937)

2.) J.B.Goodenough "Magnetism and the Chemical Bond"
Interscience Publishers, New York 1966

3.) R.L.Carlin
J. Amer. Chem. Soc. 83, 3773 (1961)

4.) J.Reedijk
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 499 (1969)

5.) D.Balz, K.Plieth
Z. Elektrochem. Ber. Bunsengesellsch. 59, 545 (1955)

6.) W.Rüdorff, G.Lincke, D.Babel
Z. anorg. allg. Chem. 320, 150 (1963)

7.) O.Schmitz-DuMont, H.Bornefeld
Z. anorg. allg. Chem. 287, 120 (1956)

8.) O.Schmitz-DuMont, D.Grimm
Z. anorg. allg. Chem. 355, 280 (1967)

9.) A.D.Westland, R.Hoppe, S.S.I.Kaseno
Z. anorg. allg. Chem. 338, 319 (1965)

10.) S.Krause, Diplomarbeit, Marburg 1976

11.) A.E.Hill, G.S.Durham, J.E.Ricci
J. Amer. Chem. Soc. 62, 1031, 2722 (1940)

12.) K.Kohler, W.Franke
Z. anorg. allg. Chem. 331, 27 (1964)

13.) W.Klemm, W.Brandt, R.Hoppe
Z. anorg. allg. Chem. 308, 179 (1961)

14.) G.C.Allen, K.D.Warren
Inorg. Chem. 8, 1895 (1969)

15.) International Tables for X-ray Cristallography,
Vol. I, Kynoch Press Birmingham 1969

16.) C.J.O'Connor, E.Sinn, R.L.Carlin
Inorg. Chem. 16, 3314 (1977)

17.) A.D. van Ingen Schenau, G.C.Verschoor, C.Romers
Acta Crystallogr. Sect. B 30, 1686 (1974)

18.) T.J.Bergendahl, J.S.Wood
Inorg. Chem. 14, 338 (1975)

19.) J.Ammeter, H.B.Bürgi, E.Gamp, V.Meyer-Sandrin, W.P.Jensen
Inorg. Chem. im Druck

20.) A.Abragam, B.Bleany "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions"
Clarendon Press, Oxford 1970

21.) F.Steffens, Dissertation, Marburg 1978

22.) W.Rüdorff, J.Kändler, D.Babel
Z. anorg. allg. Chem. 317, 261 (1961)

23.) V.M.Goldschmidt, T.Barth, G.Lunde, W.Zachariasen
Skrifter Vidensk.-Akad. Oslo, I. Math.-Nat. Klasse No. 2 (1966)

24.) R.Haegele, D.Babel
Z. anorg. allg. Chem. 409, 11 (1974)

25.) L.C.Gupta, R.Vijayaraghavan, S.D.Damle, U.R.K.Rao Le Dang Khoi, P.Veillet
J. Magn. Reson. 17, 41 (1975)

26.) J.M.Dance, J.Grannec, A.Tressaud
C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C 283, 115 (1976)

27.) K.Knox
Acta Crystallogr. Sect. B 14, 583 (1961)

28.) A.Okazaki, Y.Suemune
J. Phys. Soc. Japan 16, 176 (1961)

29.) H.G.v.Schnering
Z. anorg. allg. Chem. 353, 13 (1967)

30.) H.G.v.Schnering
Z. anorg. allg. Chem. 400, 201 (1973)

31.) D.Reinen, H.Weitzel
Z.Naturforsch. 32b, 476 (1977)

32.) R.D.Shannon, C.T.Prewitt
Acta Crystallogr. Sect. B 25, 925 (1969)

33.) K.Knox
J. Chem. Phys. 30, 991 (1959)

34.) A.J.Edwards, R.D.Peacock
J. Chem. Soc. 1959, 4126

35.) C.Friebel, D.Reinen
Z. anorg. allg. Chem. 407, 193 (1974)

36.) D.J.Khomskii, K.J.Kugel
Solid State Commun. 13, 763 (1973)

37.) G.Will
Angew. Chem. 9, 307 (1969)

38.) G.Will
Angew. Chem. 23, 984 (1969)

39.) S.Klein, H.Weitzel
J. Appl. Cryst. 8, 54 (1975)

40.) C.Friebel, V.Propach, D.Reinen
Z. Naturforsch. 31b, 1574 (1976)

41.) H.L.Schläfer, G.Gliemann "Einführung in die Ligandenfeldtheorie"
Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1967

42.) C.K.Jørgensen "Modern Aspects of Ligand Field Theory"
North Holland Press 1970

43.) D.W.Smith
Struct. Bond. Vol. 12, 49
Springer Verlag Berlin 1972

44.) J.Grefer, D.Reinen
Z. Naturforsch. 28a, 464 (1973)

45.) D.Reinen, H.Weitzel
Z. anorg. allg. Chem. 424, 31 (1976)

46.) D.W.Smith
J. Chem. Soc. A 1976, 176

47.) D.Oelkrug
Z. phys. Chem. 56, 325 (1967)

48.) C.Billy, H.M.Haendler
J. Amer. Chem. Soc. 79, 1049 (1957)

49.) D.Babel
Z. anorg. allg. Chem. 336, 200 (1965)

50.) Eigene Messung

51.) M.Born, R.Oppenheimer
Ann. Phys. 84, 457 (1927)

52.) J.S.Griffith "The Theory of Transition Metal Ions"
Cambridge University Press, Oxford 1961, S.299

53.) B.Bleany, K.D.Bowers, M.L.H.Pryce
Proc. Roy. Soc. A 228, 166 (1955)

54.) C.Friebel, D.Reinen
Z. Naturforsch. 24a, 1518 (1969)

55.) W.Henke, D.Reinen
Z. anorg. allg. Chem. 436, 187 (1977)

56.) P.Köhler, W.Massa, D.Reinen, B.Hofmann, R.Hoppe
Z. anorg. allg. Chem. 446, 131 (1978)

57.) I.Yamada
J. Phys. Soc. Japan 33, 979 (1972)

58.) K.Hirakawa, I.Yamada, Y.Kurogi
J. Phys. (Paris), Colloq. 1971, (1) (Pt.2) C1, 890

59.) J.S.Wood, C.P.Keijzers, E. de Boer
Chem. Phys. Letters 51, 489 (1977)

60.) J.S.Wood, E. de Boer, C.P.Keijzers
Inorg. Chem. im Druck

61.) H.A.Algra, L.J. de Jongh, R.L.Carlin
Physica B+C (Amsterdam) 93, 24 (1978)

62.) D.L.Cullen, E.L.Lingafelter
Inorg. Chem. 9, 1858 (1970)

63.) I.Bertini, D.Gatteschi, A.Scozzafava
Inorg. Chim. Acta 11, L 17 (1974)

63a.) I.Bertini, P.Dapporto, D.Gatteschi, A.Scozzafava
Solid State Commun. 26, 749 (1978)

64.) F.K.Kneubüll
J. Chem. Phys. 33, 1074 (1960

J.A.Weil, H.G.Hecht
J. Chem. Phys. 38, 281 (1963)

65.) D.Reinen, C.Friebel, K.P.Reetz
Solid State Chem. 4, 103 (1972)

66.) H.J.Huiskamp
Proceed. Low Temperature Calometry Conf.,
Ann. Acad. Sci. Fennicae A VI, No 210 (1966)

67.) D. Reinen, S. Krause
Solid State Commun. 29, 691 (1979)

68.) S.Kremer, D.Reinen in Vorbereitung

69.) C.Friebel, D.Reinen
Struct. Bond. im Druck

70.) K.Hirakawa, H.Ikeda
J. Phys. Soc. Japan 35, 1328 (1978)

71.) Überstrukturreflexe 1.Art wurden von Haegele und Babel beobachtet, obwohl die von ihnen ermittelten Parameter z(8f) und z(8g) (F,K) sich zu 0,25 ergänzen (vgl.S.22). Diese Parameter entsprechen den angeglichenen Mittelwerten (vgl.S.24 und Tab.6). Die Streubeiträge der entsprechenden Atome verschwinden auf Grund geringer Abweichungen von diesen Werten, die innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmung liegen, nicht.

Lebenslauf

Ich wurde am 1. September 1950 als zweites Kind des Hoteldirektors Ulrich Krüger und seiner Ehefrau, der medizinisch-technischen Assistentin Irmgard, geborene Knepel, in Berlin-Wilmersdorf geboren. Von April 1957 bis März 1960 besuchte ich die Grundschule Lietzensee in Berlin-Charlottenburg. Im April 1960 wurde ich nach einem Umzug nach Hamburg auf die Volksschule Iserbarg in Hamburg-Rissen umgeschult und wechselte nach bestandener Aufnahmeprüfung im April 1961 auf das Gymnasium Willhöden in Hamburg-Blankenese über. Diese Schule besuchte ich bis zum Abitur am 13. Januar 1970. Zum Sommersemester 1970 wurde ich an der Philipps-Universität Marburg für das Chemiestudium immatrikuliert. Das Vordiplom legte ich im April 1972, die mündliche Hauptdiplomprüfung im Oktober 1974 ab. In der Zeit von November 1974 bis März 1976 fertigte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. D. Reinen die Diplomarbeit an.
Seit Januar 1977 bin ich wissenschaftlicher Mitarbeiter im Sonderforschungsbereich 127 der Deutschen Forschungsgemeinschaft.
Ich bin seit dem 9. Mai 1975 mit dem Rechtsanwalt Siegfried Krause verheiratet.

Marburg, im April 1979

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren

Aurich, Bäßler, Berndt, Bock, Dehnicke, Dimroth,
Elschenbroich, Fischer, Försterling, Heitz, R.Hoffmann,
Klamberg, Lorberth, Luck, G.Maier, Perst, Pfeil,
Reichardt, Reinen, G.Schmid, P.G.Schmidt, Schweig,
Steuber, Stork, Stuke, Voitländer, Walcher.